

Postverlagsort Berlin

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE
CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

155. BAND, 5. HEFT

MIT 3 ABBILDUNGEN IM TEXT

(ABGESCHLOSSEN AM 21. MÄRZ 1957)



SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J. F. BERGMANN · MÜNCHEN

1957

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel, und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die „Zeitschrift für analytische Chemie“ erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen“ selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie“ enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die
Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostensatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als $1\frac{1}{2}$ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
 Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28/30
 Fernsprecher 27901
 Berlin W 35, Reichpietschufer 20
 Fernsprecher 249251

J. F. Bergmann
 München 27, Trogerstraße 56
 Fernsprecher 440535

Band 155	Inhaltsverzeichnis	Heft 5
	Originalabhandlungen	Seite
Ciuhandu, G. , Photometrische Bestimmung von Kohlenmonoxyd in der Luft. Mit 3 Textabbildungen		321
Poddar, S. N. , Ortho-hydroxy acetophenone Oxime as an Analytical Reagent. Part II. Gravimetric Estimation of Copper and Nickel and their Separation from other Metals		327
Rao, V. Narayana, and G. Gopala Rao , Volumetric Determination of Thorium with Disodium EDTA—using Fe(II)-Cacotheline as Indicator		334
Zimmer, H. , Zur quantitativen Bestimmung von Kalium, Natrium und Calcium mittels ihrer Nitritkomplexe		337
Neumann, F. , Bestimmung von Bleispuren in organischen Stoffen. (Visuelles Mischfarbenverfahren mit Dithizon)		340

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Photometrische Bestimmung von Kohlenmonoxyd in der Luft

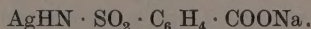
Von

GHEORGHE CIUHANDU

Mit 3 Textabbildungen

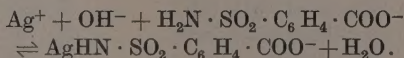
(Eingegangen am 9. August 1956)

Die Erkennung und Bestimmung des in der Luft vorhandenen Kohlenoxyds bleibt wegen der Giftigkeit des Gases sowie seiner Verbreitung in der Atmosphäre der Industriegegenden ständig aktuell^{4, 5, 6}. Der Verfasser hat bereits früher als CO-Reagens die Silberverbindung der p-Sulfamidbenzoesäure folgender Struktur empfohlen²:

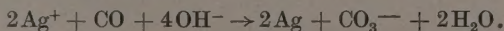


Diese Verbindung gibt in alkalischer Lösung mit dem Gas eine intensive Braunfärbung, welche auf die Bildung eines stabilen Silbersols zurückzuführen ist.

Die Herstellung der alkalischen Reagenslösung erfolgt unmittelbar vor der Verwendung durch Mischen der Komponenten p-sulfamidbenzoesaures Natrium, Silbernitrat und Natriumhydroxyd in den Konzentrationen 0,1 m, 0,1 m bzw. 1 m. Die Verbindung entsteht gemäß der Reaktion



Das Gleichgewicht ist stark nach rechts verschoben, doch enthält die Lösung außer den komplexen Anionen auch noch Silberkationen, welche durch J^- , Br^- , SCN^- , CN^- oder Cl^- nachgewiesen werden können und deren Konzentration durch einen Überschuß an OH^- -Ionen zurückgedrängt werden kann. Das Kohlenmonoxyd wirkt vermutlich auf die Silberkationen, die zu Metall reduziert werden:



Die Reaktion ermöglicht die Erkennung des in der Luft vorhandenen Kohlenmonoxyds bis zu Konzentrationen von 0,0001%².

Wenn die zu untersuchende Luft durch eine alkalische Lösung von Silber-sulfamidbenzoesaurem Natrium geleitet wird, so erfolgt der Farbumschlag nach Gelb um so eher, je höher die Konzentration des Gases in der Luft ist. Wird die Luft vorher durch eine 20%ige Natrium-

hydroxydlösung gewaschen, um den Schwefelwasserstoff zu entfernen, so kann der Kohlenoxydgehalt aus dem Volumen der durch die Indicatorlösung geleiteten Luft bestimmt werden³.

In einer anderen Arbeit¹ wurde gezeigt, daß die alkalische Lösung des Silber-sulfamidbenzoesauren Natriums (SSB) auch zur colorimetrischen Bestimmung des Kohlenmonoxyds in der Luft verwendet werden kann. Zu diesem Zwecke läßt man nach der früher gegebenen Vorschrift¹ die zu untersuchende Luft in einem Literkolben 22—24 Std mit 10 ml der Reagenslösung in Berührung und photometriert oder colorimetriert das entstandene Silbersol. Die Methode ermöglicht die Bestimmung von 0,001—0,2% CO. Die erhaltenen Extinktionskoeffizienten des entstandenen Silbersols sind für dieselbe Gaskonzentration gut reproduzierbar. Das Gas wird von der alkalischen SSB-Lösung nicht quantitativ absorbiert¹.

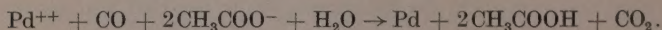
Um einen genaueren Einblick in die hier herrschenden Verhältnisse zu erhalten, führten wir vergleichende Bestimmungen über die Absorption von CO durch Palladium(II)-chloridlösung und SSB-Lösung* aus. Gearbeitet wurde in 600 ml fassenden Kolben mit 0,1% CO enthaltender Luft. Bei 20° C und normalem Druck ergaben sich für die Absorption des Kohlenmonoxyds die in Tab. 1 zusammengefaßten Werte.

Tabelle 1

Lauf. Nr.	Reagenslösung	Berührung Stunden	CO-Absorption %
1.	10 mg Pd in 10 ml 0,05 n HCl + 0,25 g CH ₃ COONa · 3H ₂ O	4	95
2.	10 mg Pd in 10 ml 0,1 n HCl	4	95
3.	10 mg Pd in 10 ml 0,1 n HCl	24	99
4.	1,5 mg Pd in 10 ml 0,02 n HCl. . . .	24	95
5.	1,5 mg Pd in 10 ml 0,02 n HCl. . . .	6	47
6.	10 ml SSB-Lösung*	4	4
7.	10 ml „	8	10
8.	10 ml „	24	20
9.	10 ml „	30	26
10.	10 ml „	48	36

* 4 ml 0,1 m Lösung von p-sulfamidbenzoesaurem Natrium + 4 ml 0,1 m Silbernitratlösung + 2 ml 1 m Natriumhydroxydlösung.

Die Zugabe von Alkaliacetat begünstigt die Reduktion von PdCl₂-Lösung durch Binden von Wasserstoff-Ionen:



Die Absorption des Gases wird jedoch nicht beeinflußt (Proben 1 und 2). Es ist ebenfalls ersichtlich (Proben 3 und 4), daß bei genügend langem Kontakt keine Proportionalität zwischen der Pd-Menge und dem absorbierten Gas zu verzeichnen ist. Die Absorption des CO ist somit unter

den gegebenen Bedingungen unabhängig von der Acidität der Lösung und der PdCl_2 -Menge. Diese Feststellung führt zur Schlußfolgerung, daß nicht die Lösung, sondern das sich abscheidende feinverteilte Metall die eigentliche Absorption verursacht, worauf die Reduktion der Lösung seitens des absorbierten Gases erfolgt.

Die Absorption verläuft mit der SSB-Lösung langsamer, aber ziemlich gleichmäßig, was auf eine Verteilung des Kohlenmonoxyds zwischen der gasförmigen und der flüssigen Phase schließen läßt, gefolgt von der Reaktion

zwischen SSB und dem gelösten Gas. Desgleichen ergibt es sich, daß das entstandene Silbersol nicht in merklichem Maße die Absorption beeinflusst. Da die Reaktion also nur mit einem Bruchteil der in der Luft vorhandenen Kohlenmonoxydmenge stattfindet, ist es offenbar günstiger, die zu analysierende Luft und die Indicatorlösung in kleineren Gefäßen in Kontakt zu bringen.

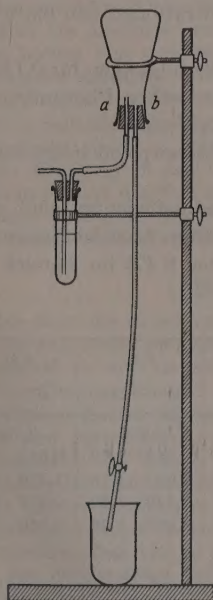


Abb. 1. Anordnung zur CO-Bestimmung in Luft

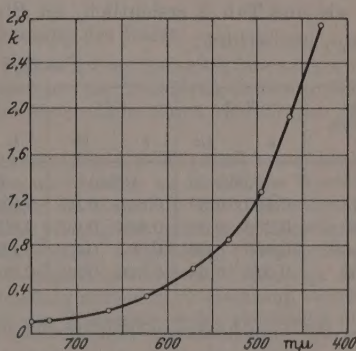


Abb. 2. Lichtabsorptionskurve des Silbersols (für 0,1% CO)

Man verwendet demnach einen 100 ml fassenden Erlenmeyer-Kolben als Reaktionsgefäß (Abb. 1). Die Luft-Kohlenmonoxydgemische werden durch die Öffnung *a* in den mit Wasser gefüllten Kolben unter schwachem Überdruck eingeleitet. Der Kolben wird dabei mit dem Hals nach unten gedreht, das Wasser fließt durch *b* ab (Abb. 1). Nach einstündigem Stehen bei Zimmertemperatur und nach Entfernung der letzten Wasserreste werden durch *a* mit Hilfe einer Pipette mit langem Rohr 10 ml SSB-Indicatorlösung eingeführt. Nachher wird der Kolben 24 Std stehen gelassen, ab und zu umgeschwenkt und am nächsten Tag wird das entstandene Silbersol colorimetriert.

Um zu untersuchen, wieweit die Absorption des Kohlenmonoxyds unter diesen Bedingungen geht, wurde der gasförmige Inhalt zweier in Serie geschalteter Kolben

nach 24 Std in einen dritten mit Wasser gefüllten Erlenmeyer-Kolben übergeführt, in welchem man dann auf etwa anwesendes Kohlenmonoxyd mit SSB-Lösung prüfte.

Es wurde festgestellt, daß selbst in diesem Fall die alkalische SSB-Lösung das Kohlenmonoxyd nicht quantitativ absorbiert. Bei einer Konzentration von 0,1% CO, werden etwa $\frac{2}{3}$ des mit Luft vermischten Gases absorbiert. Trotzdem erhält man schon bei 0,001% CO eine colorimetrierbare Gelbfärbung, die mit steigender Konzentration des Gases intensiver wird, jedoch langsamer als in den früher verwendeten 1000 ml-Kolben. Die Arbeit in 100 ml-Erlenmeyer-Kolben weist den Vorteil auf, daß man den Kohlenoxydgehalt bis zu Konzentrationen von 0,5% verfolgen kann.

Die Lichtabsorptionskurve des unter diesen Bedingungen für 0,1% CO entstandenen Silbersols, die mit einem PULFRICHschen Photometer bestimmt wurde, zeigt den in Abb. 2 dargestellten Verlauf.

Die Farbe des Silbersols ist braun. Die Lichtabsorption steigt ständig von Rot nach Violett.

Die beim Verdünnen erhaltenen Extinktionskoeffizienten sind praktisch proportional der Konzentration. Die größten Abweichungen wurden, wie aus Tab. 2 ersichtlich, im Blau (Filter S 47) im Bereich von 465 m μ , beobachtet:

Tabelle 2

Konz. des Sols c	S 57		S 53		S 50		S 47		S 42	
	k	k/c	k	k/c	k	k/c	k	k/c	k	k/c
1	0,568		0,840		1,266		1,950		2,750	
0,75	0,450	0,60	0,640	0,85	0,936	1,25	1,341	1,79	2,043	2,72
0,50	0,292	0,58	0,408	0,82	0,620	1,24	0,882	1,76	1,376	2,75
0,10	0,060	0,60	0,081	0,81	0,130	1,30	0,179	1,79	0,277	2,77
0,05	0,029	0,58	0,040	0,80	0,063	1,26	0,088	1,76	0,140	2,80

Die bei verschiedenen Schichtdicken gemessenen Extinktionskoeffizienten weisen keine besonderen Abweichungen auf. Die Bestimmungen des bei 0,06% CO erhaltenen Sols sind in Tab. 3 angegeben.

Tabelle 3

Küvette	S 61	S 57	S 53	S 50	S 47	S 42
2 cm	0,181	0,315	0,498	—	—	—
1 cm	0,183	0,310	0,499	0,828	1,229	—
0,3035 cm . . .	—	0,318	0,501	0,843	1,242	1,654
0,108 cm . . .	—	—	—	—	1,268	1,639

Aus all diesen Daten geht hervor, daß die nach 24stündigem Kontakt zwischen 10 ml Indicatorlösung und der zu analysierenden Luft erhaltenen Sole, sich gut zur colorimetrischen Bestimmung eignen.

Die Reaktionslösung, die zur Kohlenmonoxydbestimmung in der Luft notwendig ist, wird vor Gebrauch aus folgenden Komponenten dargestellt: 1 Vol 0,1 m Lösung von p-sulfamidbenzoesaurem Natrium, 1 Vol 0,1 m Silbernitratlösung, 0,5 Vol m Natriumhydroxydlösung.

Wie früher gezeigt wurde¹, ist es notwendig, das Gemisch der ersten zwei Reagentien vor dem Alkalisieren gut zu schütteln, da die im gebildeten Niederschlag (Silberverbindung der Sulfamidbenzoesäure) eingeschlossenen Spuren von Silbernitrat die Eigenschaften des erhaltenen Sols beeinflussen.

Um etwa auftretende Differenzen beim Erneuern der Lösungen zu vermeiden, ist es ratsam, diese aus reinen Reagentien herzustellen. Die angeführten Ergebnisse wurden mit 0,1 m Silbernitrat- und 1 m Natriumhydroxydlösung (von Faktor 1) erhalten. Die Lösungen wurden aus Reagentien „pro analysi“ hergestellt. Die 0,1 m Lösung von p-sulfamidbenzoesaurem Natrium wurde durch Lösen von 20,119 g der reinen Säure in der äquivalenten Menge molarer Natriumhydroxydlösung erhalten, worauf die neutrale Lösung auf 1000 ml verdünnt wurde.

Die p-Sulfamidbenzoesäure wurde durch Oxydieren von p-Toluolsulfonamid mit Kaliumpermanganat in bekannter Weise hergestellt. Die erhaltene Säure wurde zwecks Reinigung in das Natriumsalz verwandelt, dessen Lösung im Vakuum konzentriert und das Salz mit Alkohol ausgefällt. Die reine Säure wurde aus der wäßrigen Lösung des so gereinigten Natriumsalzes durch Fällern mit Salzsäure in der Wärme und nachfolgendes Umkristallisieren aus Wasser erhalten.

Die Bestimmung des Gases

Man fängt die zu analysierende Luft in 100 ml fassenden Erlenmeyer-Kolben auf, die man vorher gewaschen und entfettet hat. Enthält die Luft auch Schwefelwasserstoff, so wird sie während der Probenahme durch eine 20%ige Kaliumhydroxydlösung geleitet.

Zu diesem Zwecke füllt man den Kolben (Abb. 1, S. 323) mit Wasser; die Öffnung bei *a* wird mittels eines kurzen Gummischlauches an eine kleine Waschflasche angeschlossen, aus welcher man vorher die Raumluft durch Ansaugen der zu analysierenden Luft entfernt hat. Das Waschgefäß kann unter Umständen aus einem kleinen Reagensglas hergestellt werden. An Öffnung *b* des Kolbens wird ein genügend langer Gummischlauch angeschlossen (etwa 50 cm lang), der dem Wasserabfluß dient und zu dessen Regelung mit einem Quetschhahn versehen ist. Aus dem umgestülpten Kolben fließt das Wasser ab, wobei gleichzeitig die Luft angesaugt wird.

Für die später auszuführende Berechnung des ursprünglichen Kohlenoxydgehaltes in Milligramm/Liter, wird die Temperatur und der Druck vermerkt.

Die aufgefangene Probe wird etwa 1 Std bei Zimmertemperatur (18–20°C) stehen gelassen. Dann entfernt man die letzten Wassertropfen und führt durch *a* mittels einer ausgezogenen Pipette 10 ml Reagenslösung ein. Man läßt das Reagens mit der zu analysierenden Luft in Berührung und schüttelt von Zeit zu Zeit den Kolben, um das Ansetzen des in der Kontaktzone zwischen Flüssigkeit und Gas sich konzentrierenden, reduzierten Silbers an den Glaswänden zu verhindern. Am nächsten Tage öffnet man den Kolben und bestimmt photometrisch den Extinktionskoeffizienten des gebildeten Silbersols gegen Wasser, oder colorimetriert das Sol nach entsprechender Verdünnung im Vergleich mit einem Farbstandard.

Die unter diesen Bedingungen mit bekannten Luft-Gasgemischen bei normalem Druck und 20°C ausgeführten Bestimmungen, ergaben die in Tab. 4 (S. 326) angeführten Extinktionskoeffizienten.

Trägt man die erhaltenen Extinktionskoeffizienten in Abhängigkeit vom Kohlenmonoxydgehalt der Luft auf, so erhält man die in Abb. 3 dargestellten Kurven.

Tabelle 4

CO Vol-%	S 50	S 47	S 42	CO Vol-%	S 50	S 47	S 42
0,5	7,85	9,55	13,9	0,05	0,63	0,96	1,32
0,4	6,00	7,45	10,9	0,01	0,107	0,193	0,280
0,3	4,60	5,70	7,95	0,005	0,055	0,109	0,145
0,2	3,00	3,90	5,40	0,001	0,014	0,024	0,035
0,1	1,41	1,93	2,69				

Die erhaltenen Kurven erlauben selbstverständlich die Bestimmung nur unter Einhaltung derselben Bedingungen. Um übereinstimmende Resultate zu erzielen, ist es angezeigt, den Kontakt zwischen der zu analysierenden Luft und dem Reagens womöglich bei der gleichen Temperatur (18–20° C) durchzuführen. Desgleichen

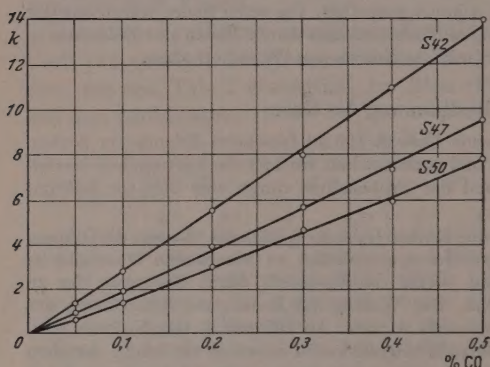


Abb. 3. Abhängigkeit der Extinktionskoeffizienten vom CO-Gehalt der Luft

sollen gleichdimensionierte Kolben verwendet werden. Benützt man größere Kolben, steigen die Extinktionskoeffizienten des Sols rascher mit der Gaskonzentration.

Der Erlenmeyer-Kolben soll vor dem Auffangen der Luft mit kaltem Wasser gefüllt werden. Durch längeres Stehen des Kolbens bei Zimmertemperatur dehnt sich das Volumen der aufgefundenen Luft aus und der Gasüberschuß wird beim Einführen der SSB-Lösung entfernt, ohne daß sich dabei das Volumenverhältnis zwischen Gas und Luft ändert.

Zieht man in Betracht, daß das in einem Liter Luft enthaltene Volumen Kohlenmonoxyd (in ml) durch die Gleichung

$$v = 10 \cdot c_{\text{CO}}$$

gegeben ist, wo c_{CO} die colorimetrisch ermittelte Konzentration des Gases in Volumenprozenten darstellt, und daß die Luft bei dem Druck p und bei Temperatur t aufgefangen wird, so nimmt das Gas bei 0° C und 760 mm das Volumen

$$v_0 = 10 \cdot \frac{p}{760} \cdot \frac{1}{1 + \alpha t} \cdot c_{\text{CO}}$$

ein. Daraus geht hervor, daß das Gewicht des Gases, welches sich in

einem Liter der unter den angegebenen Bedingungen aufgefangenen Luft befindet, durch die folgende Gleichung ausgedrückt wird.

$$\text{CO mg/l} = 10 \cdot \frac{28}{22,4} \cdot \frac{p}{760} \cdot \frac{1}{1 + \alpha t} \cdot c_{\text{CO}}$$

Zusammenfassung

Es wird ein photometrisches Verfahren der CO-Bestimmung beschrieben, das auf der Absorption des Gases in einer alkalischen Lösung der Silberverbindung der p-Sulfamidbenzoesäure beruht. Die Silberverbindung wird zu metallischem Silber reduziert, das in kolloider Verteilung bleibt. Die Extinktion dieses Silbersols wird gemessen. Sie ist unter den Bedingungen der Arbeitsvorschrift im Bereich von 0,001—0,5% CO der Konzentration des Kohlenmonoxyds proportional. Bei Wellenlängen unterhalb 500 m μ nimmt die Extinktion stark zu. Die Messungen werden deshalb zweckmäßig im kurzwelligen Licht durchgeführt. Mit Zeiss-Filter S 42 wird z. B. nahezu die doppelte Meßempfindlichkeit erreicht wie mit Filter S 50. Die Durchführung der CO-Bestimmung wird genau beschrieben.

Literatur

- ¹ CIUHANDU, GH.: Studii Cercetări Chimie, III, Nr. 3—4, S. 243 (1955). — ² CIUHANDU, GH.: Studii Cercetări Chimie, IV, 1956 (im Druck). — ³ CIUHANDU, GH.: Studii Cercetări Științ., II, Nr. 1—4, S. 133 (1955). — ⁴ Depart. Scient. Ind. Res., Carbon Monoxyde Leaflet, Nr. 7, 1950; durch Arch. ind. Hyg., occupat. Med. 4, 410 (1951). — ⁵ SHEPHERD, M.: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. 19, 77 (1947). — ⁶ SHEPHERD, M., S. SCHUHMAN and M. V. KILDAY: Analyt. Chemistry 27, 380 (1955).

Dr. GH. CIUHANDU, Timișoara IV, str. Văcărescu 9 (Rumänien)

Department of Inorganic Chemistry, Indian Association for the
Cultivation of Science, Calcutta-32, India

Ortho-hydroxy acetophenone Oxime as an Analytical Reagent. Part II*

Gravimetric Estimation of Copper and Nickel and their Separation from other Metals

By

SAILENDRA NATH PODDAR

(Eingegangen am 24. September 1956)

From the study of the reactions of ortho-hydroxy acetophenone oxime with various metallic ions (cf. part I), it has been observed that with this reagent copper and nickel are quantitatively precipitated at p_H 2.1—8.0

* Part I: Z. analyt. Chem. 154, 254 (1957).

and 4.8—8.5 respectively. The precipitates after drying at 105° — 110° C have the composition $M(C_8H_8O_2N)_2$, where M represents copper or nickel. The p_H values of incipient precipitations of some metals by this reagent are also widely different. It is, therefore, expected that this reagent will prove useful for the gravimetric estimations of copper and nickel and their separation from one another and from other metals.

Ortho-hydroxy acetophenone oxime can easily be prepared. The oxime is quite stable and can be kept at the room temperature for months together without showing any sign of deterioration. It is not decomposed by hot water in which it is slightly soluble. After precipitating from hot solutions, the metal precipitates can be digested on water-bath for coagulation and then washed free from entrained reagent with hot water within a very short time. This is a definite advantage of this reagent over salicylaldoxime in which case the metal precipitates cannot be heated above 80° C due to the decomposition of the reagent; the decomposition products of the reagent contaminate the precipitates, which it is difficult to purify. Furthermore, o-hydroxy acetophenone oxime being the methyl-derivative of salicylaldoxime, the solubilities of its metallic complexes appear to be less, and the stabilities more than those of salicylaldoxime complexes, as is evident from the p_H values of complete precipitations of copper and nickel. This point is further illustrated by the complete precipitation of vanadium from a solution by means of this reagent, while salicylaldoxime under most favourable conditions, precipitates only upto 70% of the total amount of the metal present in a solution. From a consideration of all these facts, o-hydroxy acetophenone oxime appears to be a more potent reagent than salicylaldoxime.

Copper and nickel have been estimated in varying amounts with this reagent. Separations of copper and nickel from each other and from other metals have also been effected with satisfactory results. In a mixture of copper and nickel ions, copper was separated by precipitating at p_H 2—3. No entrainment of nickel in the copper precipitate was observed. Nickel was then estimated in the combined filtrate and washings by adjusting the p_H at 5—5.5 (with the addition of further quantity of reagent, if necessary), when the nickel compound was completely precipitated.

Copper has been estimated at controlled p_H , without any interference, in presence of lead, mercury, cadmium, arsenic, cobalt, manganese, zinc, uranium, magnesium and phosphoric acid. Iron^{III}, antimony, vanadium and bismuth, when present, were masked by using tartaric acid.

Estimation of nickel was also carried out at controlled p_H , without any interference, in presence of lead, mercury, zinc, cadmium, manganese, and magnesium. Iron^{III} and bismuth, if present, were masked as usual by tartaric acid. Cobalt, if present in quantities four times that of nickel, gives a slightly higher value for the latter.

Experimental

The reagent was prepared as described previously (cf. Part. I).

Estimation of Copper

A standard stock solution of copper sulfate was prepared by dissolving a known weight of copper sulfate crystals (G. R., E. Merck) in distilled water containing a little sulfuric acid. The amount of copper was determined iodometrically with a standard sodium thiosulfate solution. A stock solution of copper chloride was also prepared in a similar manner.

A known amount of standard copper solution was taken in a beaker and diluted with 200 ml of distilled water. The solution was heated to 60°—70° C and to it was added with stirring an alcoholic solution of the reagent (about twice the theoretical amount dissolved in about 20 ml of alcohol). The p_H of the mixture was then adjusted to about 2.0—3.0 (tested with indicator paper) and it was kept on the water-bath for about $\frac{1}{2}$ hour. The precipitate was then filtered through a sintered glass crucible (Jena, No. 4), thoroughly washed with hot water and dried at 105°—110° C in an air-oven to a constant weight (about 1 hour). The factor for copper is 0.1748, from $Cu(C_8H_8O_2N)_2$. Some representative results are recorded in Table 1.

Table 1

Cu taken g	Wt. of Cu-ppt. g	Cu found g	Error mg
0.00441	0.02527	0.00442	+ 0.01
0.00882	0.05045	0.00882	± 0.00
0.01765	0.10093	0.01763	— 0.02
0.01235	0.07054	0.01232	— 0.03
0.02118	0.12104	0.02114	— 0.04
0.02647	0.15135	0.02647	± 0.00
0.03488	0.19965	0.03491	+ 0.03
0.10464	0.59900	0.10470	+ 0.06

Separation of Copper from other Metals

From a mixture containing copper and other metallic ions (except Fe^{3+} , Sb^{3+} , Bi^{3+} and vanadium), copper was precipitated as in the previous case at controlled p_H (2—3). The p_H values of the mixtures were tested with B.D.H. indicator paper and those of the filtrates in each case by a Cambridge p_H meter. The results are recorded in Table 2 (p. 330/1).

When iron, antimony, bismuth and vanadium were present, copper was estimated as already described after adding about 1 g of tartaric acid in order to mask the interfering elements. Tartaric acid itself, as would be seen from the Table 3 (p. 331), does not interfere with the estimation of copper.

Estimation of Nickel

A stock solution of standard nickel chloride was prepared by dissolving a weighed quantity of the crystals of nickel chloride (G. R., E. Merck) in distilled water containing a little hydrochloric acid. The amount of nickel in the solution was estimated gravimetrically as nickel-dimethylglyoxime.

Table 2

Metals present g	Wt. of copper compound g	Copper found g	Error mg
Cu, 0.01765	0.10047	0.01756	— 0.09
Cd, 0.00522			
Cu, 0.01765	0.10070	0.01760	— 0.05
Cd, 0.01265			
Cu, 0.01765	0.10075	0.01761	— 0.04
Cd, 0.06327			
Cu, 0.01765	0.10042	0.01755	— 0.10
Hg, 0.00739 (ic)			
Cu, 0.01765	0.10082	0.01761	— 0.04
Hg, 0.01477 (ic)			
Cu, 0.01765	0.10025	0.01753	— 0.12
Hg, 0.07388 (ic)			
Cu, 0.01765	0.10055	0.01758	— 0.07
Pb, 0.00626			
Cu, 0.01765	0.10090	0.01763	— 0.02
Pb, 0.02502			
Cu, 0.01765	0.10065	0.01760	— 0.05
Pb, 0.06256			
Cu, 0.01765	0.10030	0.01753	— 0.12
Zn, 0.00672			
Cu, 0.01765	0.10110	0.01767	+ 0.02
Zn, 0.01680			
Cu, 0.01765	0.10057	0.01758	— 0.07
Zn, 0.06719			
Cu, 0.01765	0.10060	0.01758	— 0.07
As, 0.00766			
(AsO ₄ ³⁻)			
Cu, 0.01765	0.10054	0.01756	— 0.09
As, 0.01914			
(AsO ₄ ³⁻)			
Cu, 0.01765	0.10067	0.01760	— 0.05
As, 0.07656			
(AsO ₄ ³⁻)			
Cu, 0.01765	0.10040	0.01755	— 0.10
Ni, 0.00503			
Cu, 0.01765	0.10092	0.01763	— 0.02
Ni, 0.02513			
Cu, 0.01765	0.10042	0.01755	— 0.10
Ni, 0.05026			
Cu, 0.01765	0.10108	0.01767	+ 0.02
Co, 0.00594			
Cu, 0.01765	0.10090	0.01763	— 0.02
Co, 0.01487			
Cu, 0.01765	0.10101	0.01765	± 0.00
Co, 0.05947			
Cu, 0.01765	0.10082	0.01761	— 0.04
Mn, 0.00694			
Cu, 0.01765	0.10100	0.01765	± 0.00
Mn, 0.03470			

Table 2 (Continued)

Metals present g	Wt. of copper compound g	Copper found g	Error mg
Cu, 0.01765	0.10055	0.01758	— 0.07
Mn, 0.06940			
Cu, 0.01765	0.10070	0.01760	— 0.05
Mg, 0.01025			
Cu, 0.01765	0.10062	0.01758	— 0.07
Mg, 0.02550			
Cu, 0.01765	0.10062	0.01758	— 0.07
Mg, 0.02550			
Cu, 0.01765	0.10098	0.01765	± 0.00
U, 0.00055			
Cu, 0.01765	0.10064	0.01758	— 0.07
U, 0.00225			
Cu, 0.01765	0.10107	0.01767	+ 0.02
H ₃ PO ₄ , 0.03622			
Cu, 0.01765	0.10072	0.01760	— 0.05
H ₃ PO ₄ , 0.07245			

Table 3

Metals present g	Wt. of copper compound g	Copper found g	Error mg
Cu, 0.01765	0.10090	0.01763	— 0.02
Tartaric acid, 2 g			
Cu, 0.01765	0.10072	0.01760	— 0.05
Tartaric acid, 4 g			
Cu, 0.01765	0.10082	0.01761	— 0.04
Fe, 0.00678			
Cu, 0.01765	0.10098	0.01765	± 0.00
Fe, 0.01695			
Cu, 0.01765	0.10045	0.01756	— 0.09
Fe, 0.08475			
Cu, 0.01765	0.10082	0.01761	— 0.04
Bi, 0.00527			
Cu, 0.01765	0.10090	0.01763	— 0.02
Bi, 0.02635			
Cu, 0.01765	0.10070	0.01760	— 0.05
Bi, 0.05270			
Cu, 0.01765	0.10095	0.01765	± 0.00
Sb, 0.00828			
Cu, 0.01765	0.10092	0.01763	— 0.02
Sb, 0.02071			
Cu, 0.01765	0.10102	0.01765	± 0.00
Sb, 0.08284			
Cu, 0.01765	0.10040	0.01755	— 0.10
V, 0.00380			
(VO ₃ ⁻)			
Cu, 0.01765	0.10056	0.01758	— 0.07
V, 0.01900			
(VO ₃ ⁻)			

A known volume of the standard nickel solution was taken in a beaker and diluted to 200 ml with distilled water. An excess of the reagent solution (about double the theoretical amount dissolved in 20–30 ml of alcohol) was then added slowly with constant stirring. The p_H of the solution was then adjusted to 5.0–5.5 (tested with indicator paper) by adding sodium acetate or caustic soda solution. The mixture was heated on the water bath for about $\frac{1}{2}$ hour with occasional stirring. The precipitate was then filtered through a sintered glass crucible (Jena, No. 4), washed thoroughly with hot water and finally dried to constant weight at 105° to 110°C in an air-oven (about 1 hour). The factor for nickel is 0.1636 from $\text{Ni}(\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2\text{N})_2$. Some results are shown in Table 4.

Table 4

Ni taken g	Wt. of Ni compound g	Ni found g	Error mg
0.00520	0.03180	0.00520	± 0.00
0.01040	0.06357	0.01040	± 0.00
0.02080	0.12710	0.02079	-0.01
0.03120	0.19056	0.03118	-0.02
0.03640	0.22230	0.03638	-0.02
0.05200	0.31760	0.05196	-0.04

Separation of Nickel from other Metals

From a mixture containing nickel and other metallic ions (except Fe^{3+} and Bi^{3+}) nickel was precipitated from hot solution at controlled p_H 5.0–5.5, using a large excess of the reagent. The p_H values were tested with indicator paper. The nickel precipitates were thoroughly washed with hot water and then dried at 105° – 110°C for one hour. The results of some of the estimations are given in Table 5.

Table 5

Metals present g	Wt. of nickel precipitate g	Nickel found g	Error mg
Ni, 0.01040	0.06355	0.01040	± 0.00
Pb, 0.00626			
Ni, 0.01040	0.06350	0.01039	-0.01
Pb, 0.01251			
Ni, 0.01040	0.06352	0.01040	± 0.00
Pb, 0.03128			
Ni, 0.01040	0.06364	0.01041	$+0.01$
Hg, 0.00711 (ic)			
Ni, 0.01040	0.06358	0.01040	± 0.00
Hg, 0.01477 (ic)			
Ni, 0.01040	0.06360	0.01041	$+0.01$
Hg, 0.07388 (ic)			
Ni, 0.01040	0.06357	0.01040	± 0.00
Zn, 0.00532			
Ni, 0.01040	0.06360	0.01041	$+0.01$
Zn, 0.01064			
Ni, 0.01040	0.06354	0.01040	± 0.00
Zn, 0.05320			

Table 5 (Continued)

Metals present g	Wt. of nickel precipitate g	Nickel found g	Error mg
Ni, 0.01040	0.06357	0.01040	$\pm$ 0.00
Cd, 0.00633			
Ni, 0.01040	0.06348	0.01039	— 0.01
Cd, 0.01265			
Ni, 0.01040	0.06342	0.01038	— 0.02
Cd, 0.06325			
Ni, 0.01040	0.06364	0.01041	+ 0.01
Mn, 0.00347			
Ni, 0.01040	0.06351	0.01040	$\pm$ 0.00
Mn, 0.01735			
Ni, 0.01040	0.06366	0.01040	$\pm$ 0.00
Mn, 0.06940			
Ni, 0.01040	0.06352	0.01040	$\pm$ 0.00
Co, 0.01487			
Ni, 0.01040	0.06346	0.01039	— 0.01
Co, 0.02974			
Ni, 0.01040	0.06366	0.01042	+ 0.02
Co, 0.04461			
Ni, 0.01040	0.06482	0.01060	+ 0.20
Co, 0.05947			
Ni, 0.01040	0.06360	0.01041	+ 0.01
Mg, 0.01025			
Ni, 0.01040	0.06370	0.01042	+ 0.02
Mg, 0.10252			

When iron and bismuth are present, nickel can be estimated as before after masking the interfering metals with tartaric acid. Table 6 shows some representative results, the first two being with tartaric acid alone.

Table 6

Metals present g	Wt. of nickel compound g	Nickel found g	Error mg
Ni, 0.02080	0.12714	0.02079	— 0.01
Tartaric acid, 1 g			
Ni, 0.02080	0.12722	0.02081	+ 0.01
Tartaric acid, 2 g			
Ni, 0.02080	0.12718	0.02081	+ 0.01
Fe, 0.00678			
Ni, 0.02080	0.12714	0.02079	— 0.01
Fe, 0.01695			
Ni, 0.02080	0.12725	0.02083	+ 0.03
Fe, 0.08475			
Ni, 0.02080	0.12727	0.02083	+ 0.03
Bi, 0.00527			
Ni, 0.02080	0.12724	0.02081	+ 0.01
Bi, 0.02635			
Ni, 0.02080	0.12730	0.02083	+ 0.03
Bi, 0.05270			

Determination of Copper and Nickel in Presence of each other

From the solution containing both copper and nickel, copper is precipitated as already described and from the filtrate nickel is precipitated by the addition of more reagent and adjustment of p_H to 5.0—5.5. Some results are shown in Table 7.

Table 7

Metals present g	Wt. of precipitates g	Metals found g	Error mg
Cu, 0.00882	0.05044	0.00881	— 0.01
Ni, 0.05200	0.31752	0.05195	— 0.05
Cu, 0.01765	0.10010	0.01750	— 0.15
Ni, 0.01040	0.06342	0.01037	— 0.03
Cu, 0.02118	0.12110	0.02116	— 0.02
Ni, 0.02080	0.12700	0.02078	— 0.02
Cu, 0.03488	0.19958	0.03489	+ 0.01
Ni, 0.03640	0.22224	0.03636	— 0.04
Cu, 0.10464	0.59894	0.10468	+ 0.04
Ni, 0.01040	0.06354	0.01040	± 0.00
Cu, 0.02647	0.15150	0.02648	+ 0.01
Ni, 0.00520	0.03172	0.00519	— 0.01

Summary

Gravimetric estimation of copper and nickel and their separation from each other as well as from other metals with good results by means of o-hydroxy acetophenone oxime have been described in this paper.

The author desires to express here his indebtedness to Prof. P. RAY for his kind interest and guidance and for the facilities to work in his laboratory.

S. N. PODDAR, Department of Inorganic Chemistry, Indian Association for the Cultivation of Science, Calcutta-32 (India)

Department of Chemistry, Andhra University, Waltair, India

Volumetric Determination of Thorium with Disodium EDTA — Using Fe(II)-Cacotheline as Indicator

By

V. NARAYANA RAO and G. GOPALA RAO

(Eingegangen am 2. Oktober 1956)

Employing the CALVIN-BJERRUM method, CABELL¹ has obtained evidence for the formation of a stable thorium EDTA complex of the composition 1:1 having the stability constant 23.2 (log K = 23.2). TER

HAAR⁵ and FRITZ and FORD³ have proposed the estimation of thorium by titration with disodium EDTA; TER HAAR⁵ carried out the titration of ethylene diamine tetracetate with thorium nitrate using alizarin S and one or two drops of methylene blue as indicator. The solution was buffered at pH 2.8 or 3.5 by monochloroacetic acid-sodium acetate mixture. The color change is reported to be from green to brown; it was quite sharp and completely reversible, even with 0.01 N solutions. FRITZ and FORD³ titrated thorium nitrate solution directly with disodium EDTA in the pH range 2.3 to 3.4, using alizarin red S as internal indicator. The sharpest color change with this indicator is obtained around pH 2.8. All metals except zirconium, uranium, and vanadium can be removed by a single extraction of the thorium with mesityloxide according to the procedure prescribed by LEVINE and GRIMALDI⁷. A versene titration therefore results in an almost specific analytical method for thorium. Recently PRIBIL⁹ carried out the complexometric titration of thorium nitrate solution at pH 2 to 3 using pyrocatechol violet as indicator until the color changes from red to yellow. TER HAAR and BAZEN⁶, FLASCHKA, TER HAAR and BAZEN² have proposed adding excess of disodium-EDTA to the thorium nitrate solution and titrating the excess with a standard thorium nitrate solution at pH 2.8, using alizarin S as internal indicator. MALMSTADT and GOHRBANDT⁸ described the determination of milligram quantities of thorium by an automatic spectrophotometric titration with disodium EDTA.

Recently GOPALA RAO, NARAYANA RAO and SOMIDEVAMMA¹⁰ reported the use of a mixture of cacotheline and Fe^{II} -salt as indicator in the volumetric determination of iron (III) salt with disodium EDTA at pH 4.39 in an atmosphere of carbon dioxide. The action of the indicator consists in the fact that the cacotheline is reduced to an intense pink compound by iron (II) in the presence of a slight excess of EDTA. We have now carried out experiments to see whether this indicator can be used for the titration of thorium salt solution with EDTA.

Experimental

Materials. Thorium nitrate solution: A 0.05 M solution of thorium nitrate is prepared by dissolving the appropriate weight of thorium nitrate of analytical reagent grade and standardized gravimetrically by precipitating as the oxalate and igniting the same to the oxide as prescribed by GOOCH and KOBAYASHI⁴ and SCOTT¹¹.

Other materials are the same as described in the paper by GOPALA RAO, NARAYANA RAO and SOMIDEVAMMA¹⁰.

Procedure. 1 to 5 ml of the thorium nitrate solution are taken in a special titration vessel to which 10 to 15 ml of WALPOLE buffer pH 2.72 are added followed by 0.2 ml of 0.2% cacotheline reagent. Carbon dioxide is passed through this solution for about 5 to 10 min, then two drops of the decinormal ferrous salt solution is added. The mixture is then titrated with the EDTA solution until a pink color just appears. The mixture is stirred during the titration by a magnetic stirrer and the passage of carbon dioxide is continued throughout the entire titration. The end point is quite

sharp from colourless to a bright pink. Some typical results are given in the Table 1 from which it is seen that an accurate estimation of thorium is possible by this method.

Table 1

Amount of thorium taken mg	Amount of thorium found mg	Amount of thorium taken mg	Amount of thorium found mg
17.70	17.80	74.34	74.29
26.56	26.70	77.90	78.00
35.40	35.50	83.20	83.20
37.17	37.30	88.51	88.40
44.25	44.40	97.36	97.23
52.10	52.10	110.60	111.00
57.01	57.06	132.70	132.90
61.95	61.86		

Summary

A volumetric method has been developed for the determination of thorium salts with Titriplex III (disodium EDTA) using a mixture of ferrous salt and cacotheline as indicator. The titration of the thorium salt is carried out in a buffered solution of pH 2.72 in carbon dioxide atmosphere with magnetic stirring until a pink color appears. The reduction of cacotheline to the pink compound occurs only when all the thorium is complexed by EDTA. The end point is sharp and the method has been found to give results accurate to 0.2 to 0.3%. Ferric iron, zirconium and phosphates are found to interfere while ferrous iron does not interfere. WALPOLE sodium acetate-HCl buffers are to be employed since phosphate-citrate buffers interfere, due to the presence of phosphate and citrate.

In conclusion one of us, Mr. V. NARAYANA RAO, desires to express his grateful thanks to the Ministry of Education, Government of India, for the award of Senior Research Fellowship which has enabled him to take part in this investigation.

References

- ¹ CABELL, M. J.: *Analyst* **77**, 859 (1952). — ² FLASCHKA, H., K. TER HAAR and J. BAZEN: *Microchim. Acta* **1953**, 345; cf. *Z. analyt. Chem.* **143**, 216 (1954). — ³ FRITZ, J. J., and J. J. FORD: *Analyt. Chemistry* **25**, 1640 (1953); cf. *Z. analyt. Chem.* **143**, 215 (1954). — ⁴ GOOCH, F. A., and M. KOBAYASHI: *Amer. J. Sci.* **45**, 227 (1918); cf. *Z. analyt. Chem.* **63**, 56 (1923). — ⁵ TER HAAR, K.: *Analyst* **77**, 866 (1952). — ⁶ TER HAAR, K., and J. BAZEN: *Anal. chim. Acta (Amsterdam)* **9**, 235 (1953); cf. *Z. analyt. Chem.* **142**, 456 (1954). — ⁷ LEVINE, H., and F. S. GRIMALDI: *A. E. C. D.* **3186** — Feb. 1956. — ⁸ MALMSTADT, H. V., and E. C. GOHRBANDT: *Analyt. Chemistry* **26**, 442 (1954); cf. *Z. analyt. Chem.* **145**, 215 (1955). — ⁹ PRIBIL, R.: *Komplexometrie*, p. 32, 1954. — ¹⁰ RAO, G. GOPALA, V. NARAYANA RAO and G. SOMIDEVANMA: *Z. analyt. Chem.* **152**, 346 (1956). — ¹¹ SCOTT, W. W.: *Standard Methods of Chemical Analysis*, p. 946. New York: D. van Nostrand Co. 1939.

Prof. G. GOPALA RAO, Head of the Department of Chemistry, Andhra University, Waltair (India)

Zur quantitativen Bestimmung von Kalium, Natrium und Calcium mittels ihrer Nitritkomplexe

Von
H. ZIMMER

(Eingegangen am 24. November 1956)

Zur colorimetrischen Bestimmung von K, Na und Ca sind, da sie selbst keine charakteristischen Farbreaktionen geben, meist indirekte Methoden herangezogen worden. Hierbei hat sich die Überführung in einen Nitritkomplex als besonders brauchbar erwiesen, da sich dieser leicht durch Diazotierung und Kupplung mit einem aromatischen Amin zu einem gut colorimetrierbaren Azofarbstoff umsetzen läßt. Da bei den angewandten Methoden oft Kupplungsreaktionen von unterschiedlichem Wert benutzt wurden, schien es angebracht, die von ZIMMER⁶ gegebene Methode zur Nitritbestimmung, die gegen Störungen wenig empfindlich ist, auf ihre Verwendbarkeit zur Bestimmung der Komplexe zu untersuchen. Die veröffentlichten Vorschriften wurden auf ihre Brauchbarkeit geprüft und teilweise verbessert.

Versuchsteil

Kalium. Zur Bestimmung wird oft die Fällung als Natriumkaliumkobalt(III)-nitrit herangezogen⁵, wir verwenden aber im folgenden die zweckmäßigere Fällung als Silberkaliumkobalt(III)-nitrit, $K_2AgCo(NO_2)_6$.

Reagenslösung. 25 g Kobaltnitrat werden in 50 ml Wasser und 12,5 ml Eisessig gelöst und mit 215 ml 40% iger Natriumnitritlösung versetzt. Bis zur Entfernung aller nitrosen Gase wird Luft hindurchgeleitet. Das Reagens ist bei Temperaturen von 0° bis +5° C etwa 4—6 Wochen haltbar. — **Vergleichslösung.** 222,7 mg Kaliumsulfat werden zu 1000 ml gelöst. $1\text{ ml} \cong 0,1\text{ mg } K^+$.

Ausführung der Bestimmung. 1 ml der zu prüfenden Lösung, die von störenden Substanzen befreit ist, mit etwa 0,1 mg K, wird mit 2 ml Reagenslösung sowie 1 ml 5% iger Silbernitratlösung versetzt und 2 Std bei +5° C gehalten. Nach dem Zusatz von 50 mg Quarz- oder Glaspulver zur besseren Niederreißung des Niederschlages wird die Lösung mit 2000 Umdrehungen/min 3 min zentrifugiert. Die Mutterlauge wird so vollständig wie möglich abgesaugt. Der Niederschlag wird mit 10 ml 10% iger Na-Acetatlösung aufgerührt und wieder zentrifugiert. Nach zweimaliger Wiederholung des Vorganges wird der annähernd von der Mutterlauge befreite Niederschlag mit 0,5 ml eisgekühlter 95% iger Schwefelsäure gelöst. Die Lösung wird mit 10% iger Na-Acetatlösung in einen 10 ml-Meßkolben gespült und aufgefüllt. 1 ml dieser Lösung wird mit 100 ml Wasser und 0,2 ml Nitritreagens (0,5 g p-Nitranilin und 0,7 g Naphthylamin in 100 ml Methanol gelöst) versetzt und mit 1 ml Schwefelsäure (1 : 1) angesäuert. Nach 15 min wird die auftretende Rotfärbung mit 1 ml Standardlösung, die in entsprechender Weise behandelt wurde, colorimetrisch verglichen.

In der Tab. 1 sind die Ergebnisse einiger Bestimmungen mit dem verbesserten Verfahren zusammengestellt und mit den Ergebnissen der Methode nach THIEL⁵ als $K_2NaCo(NO_2)_6$ verglichen.

Tabelle 1

Nr.	Angewandt mg K	Gefunden mg Kalium		Nr.	Angewandt mg K	Gefunden mg Kalium	
		neue Methode	Methode nach THIEL			neue Methode	Methode nach THIEL
1	0,05	0,049	0,051	5	0,09	0,090	0,091
2	0,06	0,060	0,061	6	0,10	0,102	0,102
3	0,07	0,069	0,070	7	0,12	0,124	0,126
4	0,08	0,081	0,079	8	0,15	0,149	0,153

Beide Verfahren sind in bezug auf Genauigkeit und Empfindlichkeit annähernd gleichwertig. Die Methode nach THIEL erfordert allerdings ein 24stündiges Stehen des Reaktionsgemisches im Kühlschrank.

Natrium. Natrium wird als Natriumcaesiumwismutnitrit $6NaNO_2$, $9CsNO_2$, $5Bi(NO_2)_3$ abgeschieden³.

Reagentien. Reagenslösung. 100 ml einer 40%igen Kaliumnitritlösung werden mit 3,2 g Wismutnitrat, das in 5 ml 2n Salpetersäure gelöst ist, versetzt. Ein etwa auftretender Niederschlag wird mit Salpetersäure (1 : 1) gelöst. Dann werden 16 ml 10%iger Caesiumnitratlösung zugesetzt. Falls sich die Lösung trübt, wird abermals Salpetersäure zugesetzt. Die Lösung soll klar sein und eine orangegelbe Färbung haben. Eine später auftretende Fällung (Natrium aus den Reagentien) wird abfiltriert. Die Lösung muß kühl und unter Luftabschluß aufbewahrt werden. — *Vergleichslösung.* 30 mg reines Natriumnitrit werden in 1 Liter Wasser gelöst. $1\text{ ml} \cong 0,01\text{ mg Na}^+$.

Ausführung der Bestimmung. Zu der auf $+5^\circ\text{C}$ abgekühlten Lösung der Probe, die von störenden Substanzen befreit ist¹, werden für jedes zu erwartende Milligramm Na, 3,5 ml Reagenslösung zugesetzt. Man verschließt das Reaktionsgefäß mit einem durchbohrten Korkstopfen und versieht es mit rechtwinklig gebogenen Glasrohren, durch die einige Sekunden mit Alkalilauge gewaschenes Leuchtgas in die Lösung eingeleitet wird. Die Zuleitungsrohre werden verschlossen und die Lösung 4–6 Std im Kühlschrank aufbewahrt. Der gelbe kristallinische Niederschlag wird schnell durch eine Glasfritte abgesaugt und schnell mit einer eiskühlten, mit Na-Cs-Bi-Nitrit gesättigten, 50%igen Acetonlösung ausgewaschen. Zur Anwendung kommen etwa 15 ml, die in kleinen Portionen zugesetzt werden. Der Niederschlag wird in ein Becherglas gespült, mit 2 ml 50%iger Schwefelsäure gelöst und auf 250 ml aufgefüllt. 1 ml dieser Lösung wird mit 100 ml Wasser und 0,2 ml Nitritreagens versetzt und mit 1 ml konz. Salzsäure angesäuert. Nach 15 min wird mit der ebenso behandelten Standardlösung (1 ml) colorimetrisch verglichen.

In Tab. 2 sind einige Ergebnisse, die nach dieser Arbeitsweise erhalten worden sind, zusammengestellt und der Originalmethodik³ gegenübergestellt.

Aus der Tab. 2 ist zu entnehmen, daß das verbesserte Verfahren genauere Werte liefert als die Originalmethode. In der Empfindlichkeit sind beide Methoden gleichwertig. Die Grenze ist hier durch die Löslichkeit des Komplexes gezogen.

Im allgemeinen ist es bei der Bestimmung der Alkalien angebracht, Blindversuche mit destilliertem Wasser durchzuführen, da selbst analysenreine Chemikalien nicht immer alkalifrei sind.

Tabelle 2

Nr.	Angewandt mg Na	Gefunden mg Natrium		Nr.	Angewandt mg Na	Gefunden mg Natrium	
		verbesserte Methode	alte Methode			verbesserte Methode	alte Methode
1	0,80	0,82	0,75	6	0,40	0,41	0,38
2	0,70	0,71	0,67	7	0,30	0,28	0,25
3	0,60	0,59	0,64	8	0,10	0,10	0,12
5	0,50	0,50	0,53				

Calcium. Wir verwenden die Fällung des Calciums als $K_2CaNi(NO_2)_6$ ⁴.

Reagenslösung. 10 g Kaliumnitrit werden in 100 ml 30%iger Nickelnitratlösung gelöst. Nach Zugabe von 10 ml Eisessig läßt man die Lösung 2 Std stehen und entfernt dann die Essigsäure durch vorsichtige Vakuumdestillation bei 60°C. Die neutral reagierende Flüssigkeit wird auf 100 ml aufgefüllt und mit 45 g Kaliumnitrit versetzt. Die Lösung bleibt 24 Std stehen, um etwaige Kobaltspuren abzuscheiden. Die Lösung wird filtriert und ist, kühl aufbewahrt, längere Zeit ohne Zersetzung haltbar. — *Vergleichslösung.* 0,1035 g Natriumnitrit werden in 100 ml Wasser gelöst. 1 ml $\simeq$ 0,1 mg Ca^{2+} .

Ausführung der Bestimmung. 3—5 ml der neutralen Probelösung mit etwa 0,1 mg Ca/ml (Ca als Chlorid!) werden mit 5 ml Reagenslösung versetzt und 3 Std bei +5°C belassen. Der Niederschlag wird 5 min mit 2000 Umdrehungen/min zentrifugiert. Auch hier hat sich der Zusatz von 50 mg Quarzpulver zur besseren Abtrennung des Niederschlages bewährt. Man dekantiert die Mutterlauge und wäscht den Niederschlag zweimal mit je 2 ml eisgekühlter, mit $K_2CaNi(NO_2)_6$ gesättigter, 25%iger Acetonlösung. Man wäscht noch einmal mit 2 ml eines Alkohol-Äthergemisches (1:1) nach.

Der Komplex wird in Wasser gelöst und die Lösung auf 100 ml aufgefüllt. 1 ml dieser Lösung wird mit 100 ml Wasser sowie 0,2 ml Nitritreagens versetzt und mit 1 ml konz. Salzsäure angesäuert. 1 ml Vergleichslösung wird auf 100 ml aufgefüllt und 1 ml dieser Lösung wird wie die Analysenlösung weiterverarbeitet. Nach 15 min wird die entstandene Färbung mit der Standardlösung colorimetrisch verglichen.

Tab. 3 zeigt einige Resultate, die nach der neuen Arbeitsvorschrift erhalten wurden, zum Vergleich sind die nach der Arbeitsvorschrift von MOUSSERON ⁴ gewonnenen Werte eingetragen.

Tabelle 3

Nr.	Angewandt mg Ca	Gefunden mg Calcium		Nr.	Angewandt mg Ca	Gefunden mg Calcium	
		neue Vorschrift	nach MOUSSERON			neue Vorschrift	nach MOUSSERON
1	0,500	0,507	0,490	6	0,250	0,250	0,261
2	0,450	0,452	0,462	7	0,200	0,202	0,210
3	0,400	0,397	0,390	8	0,150	0,148	0,140
4	0,350	0,355	0,340	9	0,100	0,101	0,091
5	0,300	0,300	0,286				

Das verbesserte Verfahren liefert genauere Werte und ist auch empfindlicher als die Originalmethode von MOUSSERON. Der Farbvergleich wurde in Colorimeterzylindern vorgenommen, die eine Variierung der Schichtdicke zulassen. Natürlich kann man die Messungen mit erhöhter Genauigkeit auch photometrisch vornehmen.

Die Ergebnisse der Versuche zeigen, daß das früher beschriebene Nitritbestimmungsverfahren⁶ mit Vorteil zur Bestimmung von Kalium, Natrium und Calcium in Form ihrer Nitritkomplexe herangezogen werden kann. Der Einfluß von Fremdelementen auf die Bestimmungsmethoden wurde bisher nicht untersucht. Angaben darüber findet man in den oben zitierten Literaturstellen.

Literatur

¹ BALL, W. C.: J. chem. Soc. [London] **97**, 1408 (1910); vgl. auch diese Z. **69**, 63 (1926). — ² BREH, F., and O. H. GAEBLER: J. biol. Chemistry **87**, 81 (1930); vgl. diese Z. **117**, 454 (1939). — ³ DOISY, E. A., and R. D. BELL: J. biol. Chemistry **45**, 313 (1921); vgl. diese Z. **69**, 63 (1926). — ⁴ MOUSSERON, M.: Bull. Soc. Chim. biol. **12**, 1014 (1930). — ⁵ THIEL, A.: Absolutkolorimetrie, Berlin 1939. — ⁶ ZIMMER, H.: diese Z. **151**, 258 (1956).

HARRO ZIMMER, Berlin SW 61, Mehringdamm 53

Aus dem Forschungslaboratorium der Zellstoff-Fabrik Waldhof, Mannheim-Waldhof

Bestimmung von Bleispuren in organischen Stoffen (Visuelles Mischfarbenverfahren mit Dithizon)

Von

FRITZ NEUMANN

(Eingegangen am 10. Dezember 1956)

Der Bleigehalt von Nahrungs- und Futtermitteln und anderen organischen Substanzen wird heutzutage wohl in den meisten Fällen colorimetrisch mit Dithizon bestimmt. Seit der Einführung des Dithizons in die Mikroanalyse durch H. FISCHER³ im Jahre 1925 sind zahlreiche Ausführungsweisen der Bestimmung von Metallspuren, darunter vor allem des Bleis, mit diesem Reagens beschrieben worden.

Im Gange der Untersuchung von organischem Material kann man vier Abschnitte unterscheiden: 1. die Zerstörung der organischen Substanz („Aufschluß“) und Herstellung einer das gesamte Blei enthaltenden wäßrigen, gewöhnlich mineralsauren Lösung, 2. die Abtrennung des Bleis von störenden anderen Schwermetallen, 3. seine Überführung in die in organischen Flüssigkeiten lösliche Dithizon-Blei-Verbindung und 4. die colorimetrische Messung, die man in steigendem Maße spektrophotometrisch durchführt.

Schüttelt man eine wäßrige Bleisalzlösung mit einem mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel in Gegenwart von überschüssigem Dithizon, so bekommt man einen Extrakt, welcher außer der roten Dithizon-Blei-Verbindung noch grünes freies Dithizon enthält und daher eine Mischfarbe besitzt. Man kann die Absorption des Extraktes beim Absorptionsmaximum (510–520 m μ) der roten Bleiverbindung messen, ohne daß das freie Dithizon wesentlich stört. Man kann aber auch den

Dithizonüberschuß mit verdünntem Ammoniak oder mit Kaliumcyanidlösung herauswaschen und die nun je nach dem Bleigehalt mehr oder weniger rot gefärbte Lösung bei derselben Wellenlänge messen. Beides geschieht jedoch selten, weil die aus alkalischer Lösung extrahierte Dithizon-Blei-Verbindung wenig haltbar ist. Bei der Mehrzahl der vorgeschlagenen Ausführungsformen wird nach dem Auswaschen des Dithizonüberschusses die Dithizon-Blei-Verbindung durch Schütteln mit wäßriger Säure wieder zerlegt und die in der organischen Schicht allein verbleibende, dem Blei äquivalente Dithizonmenge beim Absorptionsmaximum ($610\text{ m}\mu$) des besser beständigen freien Dithizons gemessen.

Eine in der neueren Literatur kaum mehr erwähnte, in der Praxis aber sicherlich noch vielfach angewandte Form der Bleibestimmung mit Dithizon besteht darin, daß man den mit wachsendem Bleigehalt von reinem Grün über Blaugrün und Blaurot nach reinem Rot wechselnden Farbton der Mischung von Dithizon-Blei-Verbindung mit freiem Dithizon in Chloroformlösung mit der Farbe von Bleistandards mit den Augen, also ohne apparatives Hilfsmittel vergleicht. Bei passender Wahl der Dithizonkonzentration und Abstufung der Bleistandards um je 1 Mikrogramm kann man im Bereich von etwa $3\text{--}8\text{ }\mu\text{g Pb}$ den Bleigehalt erfahrungsgemäß auf $0,1\text{--}0,2\text{ }\mu\text{g}$ genau abschätzen. Hatte die zur Analyse verarbeitete Substanzmenge beispielsweise $5\text{ }\mu\text{g Pb}$ enthalten, so bedeuten $0,2\text{ }\mu\text{g}$ einen relativen Fehler von 4% . Mit den heutigen Spektrophotometern oder lichtelektrischen Colorimetern kann man die Absorption viel genauer messen; der relative Fehler liegt hier meist unter 1% . Wenn es sich darum handelt, in einer fertigen Lösung den Bleigehalt zu ermitteln, dann ist also die lichtelektrische Messung dem Farbvergleich mit den Augen eindeutig überlegen. Leider kommt dieser günstige Fall, daß man sich auf den eingangs mit 4 bezeichneten Abschnitt des Arbeitsganges beschränken kann, bei der Untersuchung von Nahrungs- und Futtermitteln nicht vor. Durchweg sind vorher die Abschnitte 1—3, wenigstens aber 2 und 3 (z. B. beim Trinkwasser) auszuführen. Dadurch entstehen nach allgemeiner und eigener Erfahrung derart große Streuungen, daß man den relativen Fehler des ganzen Verfahrens auf mindestens 10% veranschlagen muß. Die hohe Meßgenauigkeit der optisch-elektrischen Geräte kann man demnach hier gar nicht ausnutzen. Folglich ist es vom Standpunkt der Genauigkeit aus gleichgültig, ob man am Schluß objektiv mißt oder subjektiv vergleicht (ausgenommen natürlich den Fall, daß der Analytiker farbenblind ist). Es kann daher dem Einzelnen überlassen bleiben, wie er die Bleibestimmung zu Ende führen will. Erwähnt sei immerhin, daß die lichtelektrische Messung einschließlich Vorbereitung der Lösung, nämlich Entfernen des überschüssigen Dithizons, wobei übrigens stets etwas Blei verloren geht⁵, und Zerlegen der Dithizon-Blei-Verbindung, keineswegs zu einer Zeitersparnis führt, sondern umgekehrt eher länger dauert als der visuelle Farbvergleich.

Im folgenden sei eine Form des Mischfarbenverfahrens beschrieben, welche nach Angabe von P. BERG u. S. SCHMECHEL² ursprünglich durch H. J. WICHMANN von der Food and Drug Administration in Washington herausgegeben worden ist. Sie ist später unter anderem auch vom ehemaligen deutschen Reichsgesundheitsamt benutzt und inzwischen auf Grund fremder und eigener Erfahrungen in einer Reihe von Einzelheiten abgeändert und den Bedürfnissen von Betriebslaboratorien nach einer möglichst einfachen, schnellen und ohne großen Apparateaufwand durchführbaren Methode weiter angepaßt worden. Bevor die genaue Arbeitsvorschrift mitgeteilt wird, seien einige Punkte näher erläutert und begründet.

1. Zerstörung der organischen Substanz

A. Festes (lufttrockenes) Material

Um bei dem geringen Bleigehalt der meisten Nahrungs- und Futtermittel von der Größenordnung 1 mg Pb in 1 kg Trockensubstanz (1 ppm) nicht noch verhältnismäßig viel Blei mit den Reagentien einzuschleppen und dadurch hohe Blindwerte zu erhalten, schränkt man den Verbrauch an flüssigen und festen Oxydationsmitteln soweit wie möglich ein und verwendet Luftsauerstoff, d. h. man bevorzugt die trockene Veraschung. Da aber manche Bleiverbindungen bei Glühtemperatur flüchtig sind, arbeitet man sicherheitshalber durchweg mit niedriger Verbrennungstemperatur, und zwar bei 400° bis höchstens 500° C. (Ist das Untersuchungsmaterial phosphatreich wie z. B. Fischmehl oder Hefe, so geht, wie wiederholt festgestellt wurde, auch bei 600—800° C kein Blei verloren, weil es anscheinend als nichtflüchtiges Bleiphosphat in der Asche zurückgehalten wird.)

Substanzen mit niedrigschmelzender, meist alkali- und phosphatreicher Asche bereiten oft Verdruß, indem die geschmolzene Asche Kohleteilchen einschließt und durch Fernhalten des Sauerstoffs deren vollständige Verbrennung stark verzögert. Hiergegen hilft man sich auf bekannte Weise, indem man die möglichst feingepulverte Einwaage mit Magnesiumnitratlösung tränkt. Durch das beim Verbrennen entstehende Magnesiumoxyd wird die Asche locker und porös, und die Kohle verbrennt schnell. Die üblicherweise verwendete wäßrige Magnesiumnitratlösung besitzt allerdings den Nachteil, daß sie mehliges Material, wie Kakao- oder Hefepulver oder Getreidemehl schlecht benetzt und daher mangelhaft durchdringt, so daß sich trockene Nester („Mehlkümpchen“) bilden, in denen die Kohle der Verbrennung hartnäckig widersteht. Um dies zu vermeiden, wurde zum Auflösen des Magnesiumnitrats das Wasser mit Erfolg durch Methanol ersetzt.

B. Flüssigkeiten

Wäßrige Lösungen mit geringem Gehalt an organischer Substanz (unter 1%) kocht man in Gegenwart von etwas Schwefelsäure auf ein

kleines Volumen ein und oxydiert die organische Substanz mit Wasserstoffperoxyd oder Perchlorsäure. Sind aber die Flüssigkeiten verhältnismäßig reich an organischen Bestandteilen, z. B. Obstsaft, Melasselösung, Milch, Blut oder Sulfitablauge, so läßt man sie entweder mit etwas Magnesiumnitrat auf dem Dampfbad eintrocknen und verbrennt den Rückstand bei 400—500° C, oder man vermischt sie, wie früher beschrieben⁶, mit 30%igem Wasserstoffperoxyd und läßt die Mischung aus einem Tropftrichter allmählich in einen schräggestellten Kjeldahl-Kolben zu siedender Schwefelsäure einlaufen, wobei gleichzeitig das Wasser verdampft und das organische Material oxydiert wird, ohne daß der Inhalt überschäumt, wie dies leicht geschieht, wenn sich von vornherein die gesamte Flüssigkeit im Kjeldahl-Kolben befindet. (Blut kann man auf diese Weise nicht verarbeiten, weil es beim Vermischen mit Wasserstoffperoxyd sofort lebhaft zu schäumen anfängt.)

2. Ausschaltung störender Schwermetalle

Dithizon ist bekanntlich ohne weiteres kein spezifisches Reagens auf Blei, sondern es bildet noch mit einer Reihe anderer Metalle Verbindungen. Durch geeignete Reaktionsbedingungen (u. a. Tarnmittelzusatz, p_H -Einstellung) kann man jedoch alle störenden Metalle mit Ausnahme von Wismut unschädlich machen. Auch das Wismut ist, wie erst neuerdings wieder F. X. MAYER u. P. SCHWEDA⁵ gezeigt haben, durch eine Vorextraktion der Analysenlösung mit Dithizon in Tetrachlorkohlenstoff bei p_H 2 leicht und vollständig zu entfernen, während das Blei hierbei in der wäßrigen Phase verbleibt. Diese Vorextraktion ist aber keineswegs immer nötig. Im Gegenteil, da Wismut in biologischen Materialien gewöhnlich nicht vorkommt, kann man meist darauf verzichten und ihre Anwendung auf Fälle beschränken, in denen ein Verdacht auf Anwesenheit von Wismut besteht.

Hat man die Vorextraktion weggelassen, so kann man nach S. L. TOMPSETT⁷ etwa doch neben Blei anwesendes Wismut an dem abweichenden Farbton der Dithizon-Metall-Verbindung in Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff erkennen und das Wismut noch einwandfrei nachweisen und bestimmen, indem man die organische Lösung mit 10%iger Schwefelsäure durchschüttelt und diese danach mit 10%iger Thioharnstofflösung versetzt. Ist Wismut vorhanden, so entsteht eine colorimetrierbare Gelbfärbung.

3. Bildung der Dithizon-Blei-Verbindung

Während zur Entfernung von Wismut als Dithizonverbindung aus saurer Lösung Tetrachlorkohlenstoff sich als Lösungsmittel wesentlich besser eignet als Chloroform, ist umgekehrt Chloroform das bessere Lösungsmittel für die Dithizon-Blei-Verbindung und für das freie Dithizon im alkalischen p_H -Bereich. Überdies ist die Dithizon-Blei-Verbindung in Chloroform bis zu höheren p_H -Werten beständig. Da die Umsetzung

des Bleis mit dem Dithizon im alkalischen Gebiet (pH 9—10) vorgenommen wird, verdient das Chloroform beim Mischfarbenverfahren den Vorzug.

Einer der Grundsätze der hier empfohlenen Ausführungsweise der Bleibestimmung mit Dithizon besteht darin, mit möglichst wenigen Arbeitsgängen auszukommen, um bei Reihenanalysen Zeit zu gewinnen. Deshalb werden störende Ionen (außer Wismut) nicht abgetrennt, sondern durch geeignete Zusätze unwirksam gemacht. So wird dreiwertiges Eisen, welches Dithizon oxydieren würde, mit Hydroxylamin zum zweiwertigen reduziert und später als Hexacyanoferrat in wäßriger Lösung gehalten. Andere, mit Dithizon farbige Verbindungen bildende Schwermetalle, insbesondere Zink, werden bei pH 9,5 durch Cyanid zu farblosen Komplexen maskiert. Aluminium und Erdalkalien, welche hauptsächlich bei Gegenwart von Phosphat als Niederschläge ausfallen und Blei mitreißen könnten, werden durch Citrat in Lösung gehalten. Übersteigt aber, beispielsweise bei der Untersuchung von Knochen, der Kalkgehalt das Lösevermögen des Citrats, so fügt man nach einem Vorschlage von E. I. JOHNSON u. R. D. A. POLHILL⁴ Natriumhexametaphosphat hinzu.

Um möglichst wenige Lösungen vorrätig halten und abmessen zu müssen, vereinigt man die stets benötigten Reagentien Citrat, Cyanid und Ammoniak zu einer einzigen Lösung. Bei der Durchführung der Bleibestimmung braucht man dann, sofern weder Wismut noch störend große Erdalkalimengen vorhanden sind, die Analysenlösung nur mit Citrat-Cyanid-Ammoniak-Lösung zu vermischen und mit Dithizonlösung in Chloroform durchzuschütteln.

4. Feststellung des Bleigehaltes

Man wählt die Dithizonkonzentration so, daß 10 ml Chloroformlösung mit $5\text{ }\mu\text{g Pb}$ eine blaue und mit $10\text{ }\mu\text{g Pb}$ schon eine fast rein rote Mischfarbe ergeben (etwa 1 mg Dithizon in 100 ml). Als Vergleichsproben stellt man sich Bleistandards her, indem man auf je 10 ml Dithizonlösung z. B. 4, 5, 6 usw. $\mu\text{g Pb}$ einwirken läßt und dadurch steigende Anteile des grünen freien Dithizons in die rote Bleiverbindung überführt. In der Gegend von $5\text{ }\mu\text{g Pb}$ (blaue Mischfarbe) ist die Farbänderung in Abhängigkeit vom Bleizusatz am stärksten, die Sicherheit im Abschätzen von Zwischenwerten (auf Zehntel $\mu\text{g Pb}$) des Bleigehaltes von Analysenproben folglich am größten. Man wird daher die Substanzeinwaage möglichst so wählen, daß ihr Bleigehalt in der Nähe dieses Wertes, etwa zwischen 3 und $7\text{ }\mu\text{g}$ liegt. Kann man das nicht, etwa weil man zu wenig Material besitzt, so wendet man zweckmäßigerweise nur 5 ml Dithizonlösung an. Damit kann man auch Bleimengen unter $3\text{ }\mu\text{g}$, sogar bis zu $0,5\text{ }\mu\text{g}$ herab noch zuverlässig abschätzen. Da aber hierbei der Farbunterschied von einem Mikrogramm Pb zum nächsten doppelt so

groß ist wie bei 10 ml Dithizonlösung, so empfiehlt es sich, die Bleistandards in Abständen von je $0,5 \mu\text{g Pb}$ herzustellen.

Hat man keinen Anhaltspunkt über die ungefähre Höhe des Bleigehaltes, dann schüttelt man sicherheitshalber zuerst mit 5 ml Dithizonlösung aus. Falls dabei die Farbe in Rot umschlägt, gibt man weitere 5 ml hinzu und schüttelt wieder. Auf diese Weise kann man schon einen Bereich von 0,5 bis etwa $10 \mu\text{g Pb}$ erfassen. Enthält die Einwaage immer noch zu viel Blei, so kann man natürlich weitere Dithizonlösung hinzugeben und damit den Meßbereich abermals vergrößern, sofern man es nicht vorzieht, die Bestimmung mit geringerer Einwaage zu wiederholen. Es versteht sich von selbst, daß man die Bleistandards stets mit ebensoviel Dithizonlösung ansetzt wie die Analysenprobe. Den zu verschiedenen Mikrogramm-Mengen Blei gehörenden Mischfarbton der Dithizonlösung behält man übrigens leicht im Gedächtnis, so daß man bei einiger Übung ziemlich sicher vorausschätzen kann, zwischen welchen dicht benachbarten Vergleichslösungen die Analysenprobe vermutlich liegen wird, und deshalb meist nur wenige (zwei oder drei) Bleistandards herzustellen braucht.

Streng genommen sollten alle Lösungsmittel und Reagentien bleifrei sein. Praktisch ist dieses Ziel jedoch nicht zu erreichen. Man kann daher nicht umhin, eine Blindbestimmung durchzuführen. Der Blindwert soll möglichst klein sein, weil durch hohe Blindwerte die Zuverlässigkeit des Analysenergebnisses gefährdet wird. Das gilt vor allem für diejenigen Reagentien, welche nur in die Analysenprobe, also nicht auch in die Vergleichsproben kommen, das sind hauptsächlich die zum trockenen oder nassen Mineralisieren von organischem Material benötigten (Magnesiumnitratlösung, Salpetersäure, Wasserstoffperoxyd, Perchlorsäure). Der Bleigehalt derjenigen Zusätze, von welchen Analysenprobe und Bleistandards gleich viel erhalten, macht sich zwar in einer Farbverschiebung nach höheren Bleigehalten bemerkbar, aber in einer auf beiden Seiten gleich großen, weshalb dadurch kein Fehler entsteht.

Das visuelle Mischfarbenverfahren wurde an einigen Substanzproben mit der polarographischen Methode und mit der vom britischen „Analytical Methods Committee“¹⁴ ausgearbeiteten Dithizonmethode verglichen. Die Übereinstimmung ist ausreichend, wie die Übersicht in Tab. 1 zeigt.

Tabelle 1. Vergleich verschiedener Bleibestimmungsmethoden

Untersuchtes Material	mg Blei in 1 kg Trockensubstanz		
	Polarographie	Dithizon Brit. Anal. Meth. Com.	Vis. Mischfarb.
Spritabfallhefe	44	35	38
Futterhefe	3,2	3,5	4,2
Trockenhefe I	—*	1,0	1,1
Trockenhefe II	—*	0,9	0,7

* Polarogramme nicht zuverlässig auswertbar.

Nach Ansicht von F. X. MAYER u. P. SCHWEDA⁵ soll man auf polarographischem Wege noch $0,05 \mu\text{g}$ Blei leidlich genau messen können. Hierzu muß aber wohl eine ziemlich reine Bleilösung vorliegen. Ist jedoch das zu untersuchende Material, z. B. Hefe, reich an löslichen Mineralstoffen, so stellen nach eigener Erfahrung $10 \mu\text{g}$ Blei die unterste Grenze des Erfassbaren dar. Das bedeutet aber, daß man bei einer Bleikonzentration von 1 mg/kg mindestens 10 g Material verarbeiten muß, was langwierig und unerfreulich ist. Die britische Dithizonmethode¹ kommt mit etwa $5 \mu\text{g Pb}$ aus. Aber wenn man auch die bei Anwesenheit von Wismut und größeren Mengen Phosphat und Eisen dort vorgesehene Abtrennung des Bleis mit Diäthylammoniumdiäthylthiocarbaminat in vielen Fällen fortlassen kann, so umfaßt sie doch noch so viele Verfahrensschritte, daß ihr Zeitbedarf bei der Untersuchung mehrerer Proben schon unangenehm spürbar wird. Demgegenüber ist das visuelle Mischfarbenverfahren wesentlich einfacher und steht anderen Methoden an Zuverlässigkeit und Genauigkeit nicht nach.

Arbeitsvorschrift

Die zur Mikrobleibestimmung vorgesehenen Gefäße und Geräte werden kurz vor Gebrauch mit bleifreier $1,5 \text{ n}$ Salzsäure und mit bleifreiem Wasser gespült.

Lösungsmittel und Chemikalien

1. Wasser. Gewöhnliches destilliertes Wasser destilliert man noch einmal aus einer Jenaer Glasapparatur oder befreit es durch Ionenaustauscher von Metallsuren; 2. Methanol z. Anal.; 3. Chloroform z. Anal.; 4. Tetrachlorkohlenstoff z. Anal.; 5. Salpetersäure „bleifrei“ (D 1,40); 6. Schwefelsäure z. Anal. (D 1,84); 7. Salzsäure z. Anal. (D 1,19); 8. Perchlorsäure z. Anal. (D 1,67, etwa 70°ig); 9. Ammoniak z. Anal. (D 0,91); 10. Wasserstoffperoxyd z. Anal. (30°ig); 11. Magnesiumnitrat z. Anal., $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$; 12. Bleinitrat z. Anal.; 13. Hydroxylammoniumchlorid z. Anal.; 14. Kaliumcyanid z. Anal.; 15. Natriumcitrat z. Anal., $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3 \cdot 5\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$; 16. Natriumhexametaphosphat; 17. Diphenylthiocarbazon z. Anal. (Dithizon).

Reagenslösungen

1. Magnesiumnitratlösung in Methanol, 10 g in 100 ml .
 2. $1,5 \text{ n}$ Salzsäure.
 3. $0,1 \text{ n}$ Salzsäure.
 4. Citrat-Cyanid-Ammoniak-Lösung. 1 Liter enthält 200 g krist. Natriumcitrat, 10 g Kaliumcyanid und 250 ml 25°iges Ammoniak. Das käufliche Natriumcitrat z. Anal. enthält oft noch etwas Blei, welches bei der großen Menge, die man von jenem Salz benötigt, bereits störend wirkt und deshalb vorher entfernt werden muß. Man löst 200 g Natriumcitrat in etwa 600 ml Wasser, fügt 2 g Kaliumcyanid hinzu, wodurch ein pH -Wert von annähernd 9 erreicht wird, extrahiert so oft mit je 10 ml Dithizonlösung in Chloroform (10 mg in 100 ml), bis diese grün bleibt, wäscht mit reinem Chloroform nach, gibt weitere 8 g Kaliumcyanid und 250 ml 25°iges Ammoniak dazu und verdünnt mit Wasser auf 1000 ml . Die Lösung bewahrt man in einer Polyäthylen- oder einer innen paraffinierten Glasflasche auf (bei unmittelbarer Berührung mit Glas löst das Reagens allmählich Blei heraus).

5. Natriumhexametaphosphatlösung. Man löst 10 g Natriumhexametaphosphat zu 100 ml in Wasser, korrigiert den p_H -Wert, wenn er nicht wie gewöhnlich schon von selbst nahe bei 9,5 liegt, auf diesen Wert und entbleit die Lösung durch Schütteln mit einer Lösung von 10 mg Dithizon in 100 ml Chloroform. Die Natriumhexametaphosphatlösung ist etwa einen Monat haltbar. Man bewahrt sie am besten in einer Polyäthylenflasche auf.

6. Blei-Standardlösung. Stammlösung: Man löst 0,160 g Bleinitrat zu 1000 ml in 1,5 n Salzsäure. 1 ml dieser Stammlösung enthält 100 μ g Blei. Unmittelbar vor Gebrauch verdünnt man 5 ml Stammlösung mit 1,5 n Salzsäure auf 50 ml (1 ml = 10 μ g Pb). Von dieser schwächeren Lösung verdünnt man 10 ml mit 1,5 n Salzsäure weiter, entweder auf 100 ml, um eine Lösung mit 1 μ g Pb in 1 ml, oder auf 50 ml, um eine Lösung mit 2 μ g Pb in 1 ml zu erhalten.

7. Dithizonlösung in Chloroform. Das käufliche analysenreine Dithizon braucht man beim visuellen Mischfarbenverfahren nicht noch einmal zu reinigen. Man stellt sich am besten zuerst eine 10 mg in 100 ml enthaltende Lösung her, welche in brauner Flasche einige Zeit haltbar ist, und verdünnt davon zum Gebrauch 10 ml auf 100 ml weiter.

8. Dithizonlösung in Tetrachlorkohlenstoff, 10 mg in 100 ml.

Mineralisierung des Untersuchungsmaterials

Ist der Bleigehalt der Größenordnung nach bekannt, dann wählt man die Einwaage so, daß darin höchstens 10 μ g Pb enthalten sind.

a) *Trockene Verbrennung.* In einem Schälchen aus schwer schmelzbarem Glase oder aus Quarz läßt man von je 1 g pulverförmiger Einwaage 1 ml 10%ige methanolische Magnesiumnitratlösung so aufsaugen, daß keine Luftblasen eingeschlossen bleiben (Schälchen schräg halten, Lösung an der tiefsten Stelle am Rande einfließen und vom Boden her in die Substanz hochsaugen lassen). Flüssigkeiten versetzt man für je etwa 1 g Trockensubstanz mit 1 ml Magnesiumnitratlösung. Nach dem Trocknen verbrennt man die organische Substanz bei 400° bis höchstens 500° C, am besten in einem elektrischen Ofen. Auf die gewöhnlich durch feinverteilte Kohlereste etwas grau gefärbte Asche gibt man wenige Tropfen bleifreie Salpetersäure (D 1,40) und stellt noch einige Minuten in den Ofen. Hiernach ist die Asche meistens weiß oder (bei höherem Eisengehalt) gelb bis braun (z. B. bei Blut).

b) *Nasser Aufschluß.* In einem 100 ml-Kjeldahl-Kolben mit 1 oder 2 Quarzsiedesteinchen versetzt man die (feste oder flüssige) Einwaage für je ungefähr 1 g Trockensubstanz mit 1 ml konzentrierter Schwefelsäure, läßt durch Erwärmen etwas verkohlen und fügt nach dem Abkühlen 30%iges Wasserstoffperoxyd hinzu, worauf im allgemeinen unter Aufhellung eine lebhaft oxydationsreaktion einsetzt, welche man durch Erhitzen mit einer Flamme aufrechterhält. Bei Flüssigkeiten, welche hierbei leicht aus dem Kolben herauszuschäumen, z. B. Sulfitablauge, gibt man zweckmäßigerweise nur die Schwefelsäure in den Kjeldahl-Kolben und erhitzt sie zum Sieden, vermischt in einem Tropftrichter mit ausgezogener und gebogener Spitze die zu analysierende Flüssigkeit für je 1 g organische Substanz (meist praktisch gleichzusetzen mit der Trockensubstanz) mit 10 ml Wasserstoffperoxyd und läßt die Mischung mit einer Geschwindigkeit von 1—2 Tropfen je Sekunde in den wie üblich schräg stehenden Kjeldahl-Kolben einlaufen, wobei man durch eine verhältnismäßig große Flamme dafür sorgt, daß sich durch ständige lebhaft oxydation und Verdampfung das Flüssigkeitsvolumen im Kolben nicht wesentlich vermehrt.

Gegen Ende färbt sich bei stärkerem Einkochen der Kolbeninhalt wieder dunkel infolge Zersetzung von gebleichter, aber noch nicht völlig oxydierter organischer Substanz. Durch tropfenweises Nachgeben von Wasserstoffperoxyd oder auch von 70%iger Perchlorsäure, welche man den Kolbenhals hinunterrinnen läßt, ohne das

Erhitzen zu unterbrechen, erreicht man es, daß schließlich auch beim Siedepunkt der wasserfreien Schwefelsäure die Flüssigkeit hell bleibt, womit der Aufschluß beendet ist.

Ermittlung des Bleigehaltes

A. Normale Arbeitsweise

(bei Abwesenheit von Wismut und übermäßigen Erdalkalimengen)

1. *Nach trockener Verbrennung der organischen Substanz.* Man löst die Asche unter Erwärmen in wenigen Millilitern 1,5 n Salzsäure, gibt je nach dem Eisengehalt ein oder mehrere Kristalle Hydroxylammoniumchlorid dazu, läßt abkühlen und spült mit weiterer 1,5 n Salzsäure bis zum Gesamtvolumen von genau 10 ml und mit Wasser bis zum Gesamtvolumen von 30 ml in einen in Abständen von 10 ml graduieren Schüttelzylinder mit Schliffstopfen über, fügt 10 ml Citrat-Cyanid-Ammoniak-Lösung und 5 ml Dithizonlösung in Chloroform (1 mg in 100 ml) hinzu und schüttelt $\frac{1}{2}$ —1 min kräftig durch. Nimmt hierbei das Chloroform eine rein rote Farbe an, so hat das Dithizon für die anwesende Bleimenge nicht ausgereicht. In diesem Falle gibt man nochmals 5 ml Dithizonlösung zu den bereits vorhandenen hinzu und schüttelt das ganze wieder durch. Notfalls kann man dieses Nachgeben noch öfter wiederholen, soweit das Fassungsvermögen des Schüttelzylinders es zuläßt. Praktisch wird man aber bei insgesamt 20 ml Dithizonlösung aufhören und darüber hinaus lieber die Analyse mit geringerer Einwaage wiederholen.

Hat man mit 5, 10, 15 oder 20 ml Dithizonlösung einen Mischfarbton zwischen Grün und Rot erhalten, so stellt man sich mit ebensoviel Dithizonlösung dazu passende Standardbleilösungen her. Bei 5 ml Dithizonlösung (Meßbereich etwa 0,5—4 $\mu\text{g Pb}$) stuft man die Standards um je 0,5 $\mu\text{g Pb}$ ab, bei 10 ml Dithizonlösung (3—10 $\mu\text{g Pb}$) um je 1 μg und bei 15 und 20 ml Dithizonlösung (10—20 $\mu\text{g Pb}$) um je 2 $\mu\text{g Pb}$. Hierzu füllt man in Schüttelzylinder 0,5, 1,0, 1,5 ml usw. 1,5 n salzsaure Bleilösung mit 1 $\mu\text{g Pb}$ in 1 ml, ergänzt das an 10 ml fehlende Volumen mit 1,5 n Salzsäure, verdünnt mit Wasser auf 30 ml, fügt 10 ml Citrat-Cyanid-Ammoniak-Lösung und das jeweils in Betracht kommende Volumen Dithizonlösung hinzu und schüttelt kräftig. Durch Vergleichen mit diesen Standards schätzt man den Bleigehalt der Analysenprobe auf Zehntel Mikrogramme ab. Oberhalb 10 $\mu\text{g Pb}$ setzt man die Standards mit stärkerer Bleilösung an (2 $\mu\text{g Pb/ml}$), damit man insgesamt nicht mehr als 10 ml 1,5 n salzsaure Lösung bekommt. Diese Begrenzung ist notwendig, um beim Vermischen mit 10 ml Citrat-Cyanid-Ammoniak-Lösung einen pH -Wert von annähernd 9,5 zu erhalten.

2. *Nach nassem Aufschluß des Untersuchungsmaterials.* Den schwefelsauren Rückstand im Kjeldahl-Kolben verdünnt man mit genau 10 ml 1,5 n Salzsäure, gibt ein der Schwefelsäure äquivalentes Volumen 25%iges Ammoniak hinzu, versetzt mit Hydroxylammoniumchlorid und verfährt weiter wie unter 1. Da der Ammoniumsalzgehalt den Farbton des Dithizons etwas beeinflusst, fügt man auch zu den Standard-Bleilösungen ebensoviel Schwefelsäure und Ammoniak wie zur Analysenprobe hinzu.

B. Arbeitsweise bei Gegenwart von großen Erdalkali- oder Magnesiummengen

Man arbeitet zunächst wie unter A1 oder 2, verdünnt jedoch mit Wasser nur bis 20 ml, gibt 10 ml 10%ige Natriumhexametaphosphatlösung hinzu und fährt normal fort. Auch in den Bleivergleichslösungen ersetzt man 10 ml Wasser durch 10 ml Hexametaphosphatlösung.

C. Verfahren bei Anwesenheit von Wismut

Nach trockener Verbrennung löst man die Asche in möglichst wenig 1,5 n Salzsäure, dampft auf einer Heizplatte oder einem Drahtnetz über schwacher Flamme trocken, nimmt den Rückstand in 1,5 ml 0,1 n Salzsäure wieder auf, gibt Hydroxyl-

ammoniumchlorid dazu, verdünnt und spült mit Wasser bis zum Gesamtvolumen von 15 ml in einen kleinen Scheidetrichter über, schüttelt so oft mit je etwa 3 ml Dithizonlösung in *Tetrachlorkohlenstoff* (10 mg/100 ml) durch, bis die Grünfärbung bestehen bleibt, wäscht zuletzt mit etwas reinem *Chloroform* nach und verwirft alle Extrakte. Die von Wismut befreite wäßrige Lösung spült man unter Nachwaschen mit 5 ml Wasser in einen Schüttelzylinder, fügt 9,9 ml 1,5 n Salzsäure hinzu und arbeitet normal weiter.

Nach nassem Aufschluß versetzt man den Inhalt des Kjeldahl-Kolbens mit 1,5 ml 0,1 n Salzsäure und mit einer der Schwefelsäure äquivalenten Menge Ammoniak, erwärmt mit Hydroxylammoniumchlorid, kühlt ab, spült bis zum Gesamtvolumen von 15 ml mit Wasser in einen kleinen Scheidetrichter über, prüft, ob der pH-Wert 2,0 beträgt, korrigiert ihn notfalls und fährt fort wie nach trockener Verbrennung. Die Bleivergleichslösungen erhalten ebensoviel Schwefelsäure und Ammoniak wie die Analysenprobe.

D. Blindwert

Um den Bleigehalt der nur in die Analysenprobe, nicht jedoch in die Standard-Vergleichslösungen gelangenden Chemikalien zu ermitteln, macht man mit 5 µg Pb (aus Standardbleilösung) die jeweils in Betracht kommenden Arbeitsgänge durch und zieht vom Ergebnis die anfangs zugesetzten 5 µg Pb wieder ab.

Reinigung gebrauchter Lösungsmittel. Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff reinigt man, indem man sie nacheinander mit verdünnter Schwefelsäure, Natronlauge (je etwa 2%ig) und Wasser durchschüttelt, mit Calciumchlorid trocknet und unter Zusatz eines Tropfens Anilin (als Stabilisator) destilliert.

Zusammenfassung

Um bei Serienbestimmungen des Bleigehaltes von organischen Substanzen mit möglichst wenig manuellem und apparativem Aufwand auszukommen, wird die Anwendung des visuellen Mischfarbenverfahrens mit Dithizon empfohlen. Es steht in der Reproduzierbarkeit und Genauigkeit der Ergebnisse langwierigen anderen Verfahren nicht nach. Die in den letzten Jahren durch fremde und eigene Arbeiten erzielten methodischen Verbesserungen wurden auf das visuelle Mischfarbenverfahren übertragen. Sie erstrecken sich auf das Verbrennen von organischem Material, das Ansetzen der Reagenslösungen, die Ausschaltung von Störungen durch übermäßigen Erdalkali- und Magnesiumgehalt sowie durch Wismut und auf die Ermittlung des Bleigehaltes. Die Arbeitsweise wird im einzelnen beschrieben.

Literatur

¹ ANALYTICAL METHODS COMMITTEE: Report of the Lead Panel of the Metallic Impurities in Foodstuffs Sub-Committee: *Analyst* **79**, 397 (1954); vgl. diese Z. **145**, 112 (1955). — ² BERG, P., u. S. SCHMECHEL: *Z. Unters. Lebensmittel* **70**, 52 (1935); vgl. diese Z. **105**, 150 (1936). — ³ FISCHER, H.: *Wiss. Veröff. Siemens-Konzern* **4**, 158 (1925); vgl. diese Z. **71**, 465 (1927). — ⁴ JOHNSON, E. I., and R. D. A. POLHILL: *Analyst* **80**, 364 (1955); vgl. diese Z. **150**, 445 (1956). — ⁵ MAYER, F. X., u. P. SCHWEDA: *Mikrochim. Acta* **1956**, 485; vgl. diese Z. **154**, 281 (1957). — ⁶ NEUMANN, F.: *Papier* **7**, 388 (1953). — ⁷ TOMPSETT, S. L.: *Analyst* **81**, 330 (1956); vgl. diese Z. **155**, 395 (1957).

Dr. F. NEUMANN,

Zellstoffabrik Waldhof, Forschungslaboratorium, Mannheim-Waldhof

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

II. Analyse anorganischer Stoffe

Die maßanalytische Bestimmung von Wasserstoffperoxyd mit alkalischer Permanganatlösung kann nach I. M. ISSA, A. H. FATHALLA und R. M. ISSA¹ in Gegenwart von Tellursäure durchgeführt werden. Da H_2O_2 in alkalischem Medium sehr unbeständig ist (Versuche, es mit Natriumpyrophosphat oder Natriumsilicat zu stabilisieren, waren ohne Erfolg), muß die Titration in folgender Weise ausgeführt werden: Unter ständigem Rühren wird zu einem gemessenen Überschuß eingestellter KMnO_4 -Lösung in Anwesenheit von Tellursäure und 1 n Natronlauge die H_2O_2 -Lösung gegeben. Das überschüssige Permanganat wird unverzüglich mit Thallium(I)-maßlösung zurücktitriert. Unter diesen Bedingungen führt die Reduktion des Permanganats zu Mn^{IV} . Werden Barium-Ionen an Stelle von Tellursäure verwendet, erhält man ungenaue Ergebnisse; die Reduktion des Permanganats kann nicht im Manganat-Stadium aufgehalten werden. Nach dem beschriebenen Verfahren lassen sich kleine Mengen Wasserstoffperoxyd (bis zu 0,3 mg herab) bestimmen. Die Genauigkeit der Methode beträgt nach den mitgeteilten Analysenzahlen einige Zehntel Prozente.

K. MACHNER

Die chromatographische Trennung von Rubidium und Caesium gelingt nach J. FOUARGE und G. DUYCKAERTS² durch Elution mit Phenol, welches mit Wasser oder 2 n Salzsäure gesättigt ist. Die Trennung wird auf einer Säule (8×1 cm) aus Cellulosepulver (Whatman B) durchgeführt. Bei Verwendung von 10 mg RbCl und weniger als $50 \mu\text{g}$ CsCl wurden ausgezeichnete Ergebnisse erzielt. Auch papierchromatographisch ergibt sich eine glatte Abtrennung des Caesiums³. Sehr kleine Mengen können entweder ebenfalls auf der Cellulosesäule oder auch auf Papierstreifen (Whatmann Nr. 1) chromatographiert werden. So läßt sich ^{137}Cs aus bestrahltem Uran nicht nur von Rb, sondern auch von allen anderen Elementen, die dabei entstanden sind, abtrennen. — Andere Eluierungsmittel, wie Methanol-12 n Salzsäure, welches sich für die Trennung $\text{Li}/\text{Na}/\text{K}$ eignet, haben sich als unbrauchbar erwiesen.

G. DENK

Kupfer. L. MANNA, D. H. STRUNK und S. L. ADAMS⁴ teilen eine *flammenphotometrische Methode* zur quantitativen Bestimmung von geringen Kupfermengen (einige $\mu\text{g}/\text{ml}$) mit. Sie benutzen ein Beckman-Spektralphotometer DU mit Flammenzusatz (Modell 9200), dem Brenner Modell 4020 sowie einem Multiplier als Empfänger. Die Intensität der Kupferlinie $324,7 \text{ m}\mu$ wird mit einer Spaltbreite von $0,03 \text{ mm}$ gemessen. Der Flammenuntergrund wird bei $325,1 \text{ m}\mu$ bestimmt. Als Heizgas wird ein Wasserstoff-Sauerstoff-Gemisch (Wasserstoffdruck: $\sim 0,18$ atü, Sauerstoffdruck: $0,7$ atü) verwendet. Die Verf. berichten über den Einfluß verschiedener Alkohole auf die Emission. Da Methanol die Empfindlichkeit am stärksten steigert,

¹ Anal. chim. Acta (Amsterd.) **14**, 573—577 (1956). Cairo Univ., Giza (Ägypten).

² Anal. chim. Acta (Amsterdam) **14**, 527—537 (1956). Univ. Lüttich (Belgien).

³ Vgl. auch LEDERER, M.: Anal. chim. Acta **11**, 528 (1954); A. E. STEEL: Nature (Lond.) **173**, 315 (1954); vgl. diese Z. **143**, 220 (1954).

⁴ Analyt. Chemistry **28**, 1070—1072 (1956). Joseph E. Seagram & Sons, Inc., Louisville, Ky. (USA).

arbeiten sie mit einer 80%igen Methanollösung als Lösungsmittel. Damit wird erreicht, daß ein Konzentrationsbereich von 0—12 $\mu\text{g Cu/ml}$ die Anzeigeskala zu 75% ausnutzt. Von Anionen verstärken Phosphat-Ionen in kleiner Konzentration (0,04 m, 0,1 m) nur den Untergrund, ohne die Emission der Kupferlinie zu beeinflussen, in 2 m Konzentration verringern die Phosphat-Ionen außerdem die eigentliche Linienintensität von Kupfer erheblich. Nitrat-Ionen sind in 0,05 m oder 1 m Konzentration ohne Einfluß, in 2 m Konzentration heben sie ähnlich wie Acetat-Ionen die Kupferlinienintensität an. Chlor- und Sulfat-Ionen bewirken einen Abfall der Linienintensität. Durch Zugabe von Gehalten von 50 bzw. 200 $\mu\text{g/ml}$ zu einer 4 $\mu\text{g/ml}$ Kupferlösung wurde festgestellt, daß Al, Fe, Mg, Ca, Pb, K und Ni die Emission von Kupfer herabsetzen, während Mn die Intensität leicht verstärkt. Li und Na heben nur den Untergrund an, ohne daß die Kupferemission beeinflusst wird. Verff. zeigen, daß der Einfluß von neun gleichzeitig vorhandenen Kationen auf die Analyse durch die Messung des Untergrundes bei 325,1 m μ korrigiert werden kann.

F. ROSENDAHL

W. J. WILSON¹ teilt mit, daß man die Methode von N. BIRNBAUM und S. M. EDMONDS² mit Erfolg auch bei kleinen Mengen Kupfer (5—20 mg Cu) verwenden kann, wenn man die reduzierte Kupfersalzlösung nach Passieren des Silberreduktors nicht in Eisen(III)- sondern in Dichromatlösung auffängt. Den Überschuß an Dichromat titriert man wie üblich mit Eisen(II)-sulfat-Dichromat zurück. Nur Fe, Mo, U, V und andere reduzierbare Ionen stören. Die Genauigkeit beträgt $\pm 1\%$ und besser. — *Ausführung.* Die 4 n salzsaure Untersuchungslösung läßt man durch einen Silberreduktor mit einer Geschwindigkeit von 30 ml/min laufen. Die reduzierte Lösung fängt man in einem 400 ml-Beherglas auf, das 25 ml 0,02 n Dichromatlösung, 10 ml konz. Phosphorsäure, 10 ml Schwefelsäure (1:1) und Wasser bis 200 ml enthält. Der Reduktor wird mit 2 n Salzsäure frei von Kupfer gewaschen, 20 ml 0,05 n Eisen(II)-sulfatlösung werden zugefügt und nach Zusatz von Indicatorlösung (0,3%ig an Bariumdiphenylsulfonat) wird mit Dichromatlösung bis auf Violettfärbung zurücktitriert. Der Reagentienblindwert ist gleichzeitig zu bestimmen.

M. BOBELSKY und R. RAFAILOFF³ geben die folgende Arbeitsweise zur *heterometrischen Mikro-Kupferbestimmung mit Diäthylthiocarbaminat* an. Man versetzt die 0,25 · 0,5 mg Cu enthaltende Lösung in der angegebenen Reihenfolge mit 3 ml m Natriumcitratlösung + 2 ml 2 m NH_4NO_3 -Lösung + 0,5—1,0 ml konz. NH_3 -Lösung, ergänzt mit Wasser auf 20 ml und titriert mit wäßriger 0,0028 m Natriumdiäthylthiocarbaminatlösung bis zum Maximum der optischen Dichte⁴. Selbst große Überschüsse an den meisten üblichen Fremdmetallen ($\sim 99,5\%$) stören die Kupferbestimmung bei Anwesenheit von Äthylendiamintetraacetat nicht. Die Analysenfehler sollen bei Titrationen von 0,001 n Kupferlösungen so klein sein, daß eine 100%ige Erfassung des zu bestimmenden Kupfers möglich ist. K. BRODERSEN

Gewichtsanalytische Bestimmungen von Kupfer und Wismut lassen sich nach M. ISHIBASHI und T. MATSUMOTO⁵ auf Grund der Fällung der Oxalate mit Oxal-

¹ Anal. chim. Acta (Amsterdam) **15**, 12—14 (1956). Dominion Lab., Auckland, (Neuseeland).

² Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **12**, 155 (1940); vgl. diese Z. **124**, 120 (1942).

³ Anal. chim. Acta (Amsterdam) **14**, 558—567 (1956). Univ. Jerusalem (Israel).

⁴ BOBELSKY, M., u. B. MAYER.: vgl. diese Z. **155**, 383 (1957), wo auch frühere Literatur angegeben ist.

⁵ Jap. Analyst **5**, 343—346 (1956) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Okayama Univ., Fac. of Sci. (Japan).

säure als Fällungsmittel mit Erfolg durchführen. Für die Kupferfällung ist die Anwesenheit von etwa 40% Essigsäure und für die Wismutfällung von 20% Essigsäure erforderlich. Durch Trocknen bei 130° C bzw. 120° C werden die wasserfreien Oxalate erhalten. Fremdsalze, außer Kaliumsalzen, stören bei der Cu-Bestimmung. Bei der Bi-Bestimmung stören alle Alkalisalze.

HILDEGARD PLUSKAL

Zur gleichzeitigen spektrophotometrischen Mikrobestimmung von Kupfer und Eisen schlagen B. ZAK und N. RESSLER¹ drei Verfahren vor, die auf der Bildung von Komplexen der Metalle mit 1,10-Phenanthrolin und Derivaten davon beruhen. Die Wellenlängen der Absorptionsmaxima der verschiedenen Komplexe sind: Eisen(II)-1,10-phenanthrolin-komplex (A) 510 m μ , Kupfer(I)-neocuproin-komplex (B) 454 m μ , Eisen(II)-bathophenanthrolin-komplex (C) 535 m μ (Neocuproin = 2,9-Dimethyl-1,10-phenanthrolin; Bathophenanthrolin = 4,7-Diphenyl-1,10-phenanthrolin). Die 3 Arbeitsweisen sind: 1. Messung des Gemisches von A und B in der wäßrigen Phase bei 454 und 510 m μ und Berechnung in bekannter Art mit Hilfe von 2 Simultangleichungen; 2. Messung des Gemisches von B und C nach Extraktion in der organischen Phase bei 454 und 535 m μ und Berechnung wie vor; 3. Ausschütteln der Lösung von A und B mit Isopentylalkohol, wobei A quantitativ in der wäßrigen Phase bleibt, während B ebenso vollständig in die alkoholische Phase übergeht. Man mißt jedes der Metalle in seiner Phase. Wegen der günstigen Werte der Verteilungskoeffizienten gibt dieses Verfahren die genauesten Resultate. Die 3 Verfahren wurden an Eisen-Kupferlösungen im Konzentrationsbereich 0–5 ppm geprüft, also unter Konzentrationsverhältnissen, wie sie im Serum vorliegen. — *Ausführung.* *Pufferlösung.* Man löst 57 g wasserfreies Natriumacetat und 17 ml Eisessig in nahezu 1 l Wasser, stellt pH 5,0 ein und verdünnt zum Liter. 1. Man gibt zu 3 ml der zu prüfenden Lösung 3 ml eines 1 : 1-Gemisches von gepufferter 1,10-Phenanthrolinlösung (75 mg in 100 ml Pufferlösung) und gepufferter Neocuproinlösung (75 mg in 100 ml Pufferlösung), reduziert mit etwa 50 mg Ascorbinsäure und photometriert. — 2. Man versetzt 3 ml der zu prüfenden Lösung mit 50 mg Ascorbinsäure, fügt 3 ml der gepufferter Neocuproinlösung und 3 ml Bathophenanthrolinlösung (75 mg in 100 ml Isopentylalkohol) zu, schüttelt aus und mißt in der organischen Phase. 3. Man mischt und reduziert wie unter 1. angegeben, schüttelt dann aber 3–5 min kräftig mit 3 ml Isopentylalkohol. Zur Trennung der Phasen wird 10 min zentrifugiert. Dann mißt man getrennt in beiden Phasen. — Die Eichkurven (Gerade) werden mit bekannten Mengen Cu und Fe aufgenommen.

G. DENK

Für die Bestimmung von Kupfer, Nickel, Zink und Blei und die Trennung des Kupfers aus seinen binären Mischungen geben N. K. DUTT und K. P. SEN SARMA² in Fortführung früherer Untersuchungen³ Verfahren an, die auf der Fällung mit *Diallyldithiocarbamidohydrazin* bei verschiedenen pH-Werten beruhen. Cu wird quantitativ zwischen pH 2,5 und 3,5, Pb zwischen 5 und 6, Ni zwischen 8 und 9 und Zn zwischen 7,5 und 8,6 gefällt. Es entstehen Verbindungen der Zusammensetzung $\text{Me}^{\text{II}}(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_4\text{S}_2)$, im Falle Ni mit 0,5 H₂O. — *Bestimmung von Cu.* Eine ammoniakalische tiefblaue Cu-Lösung wird solange mit verd. Schwefelsäure versetzt, bis noch eine geringe Menge des zunächst ausgefallenen $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ungelöst

¹ Analyt. Chemistry 28, 1158–1161 (1956). Wayne Univ. College, Detroit, und Wayne County General Hosp., Eloise, Mich. (USA).

² Anal. chim. Acta (Amsterdam) 15, 21–24 (1956). Univ. Coll. of Sci. and Technol., Calcutta (Indien).

³ GUPTA, J., and K. P. SEN SARMA: J. Indian chem. Soc. 28, 89 (1951); vgl. diese Z. 139, 438 (1953). (Infolge eines Druckfehlers ist das Reagens in dem Referat als Diäthyl- statt als Diallylverbindung bezeichnet.)

bleibt. Diese Menge löst man durch Zugabe von verd. Citronensäure. Dann verdünnt man auf 200 ml, fällt unter Rühren mit einem geringen Überschuß an Reagenslösung¹, wäscht nach 2 Std Stehen in der Kälte 2—3 mal durch Dekantieren mit kaltem Wasser, filtriert, wäscht zur Beseitigung von überschüssigem Reagens mit Methanol und trocknet bei 105° C zu $\text{Cu}(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_4\text{S}_2)$. — *Bestimmung von Ni*. Die wie beim Cu vorbehandelte Lösung verdünnt man auf 200 ml, versetzt in der Hitze (Wasserbad) mit Reagenslösung in geringem Überschuß, 1 g Na-acetat und unter ständigem Rühren mit einer Lösung von etwa 1 g NaOH in Wasser. Nach Absitzen auf dem Wasserbad wird filtriert, mit heißem Wasser und anschließend mit Aceton gewaschen und bei 105° C zu $\text{Ni}(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_4\text{S}_2) \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O}$ getrocknet. — *Bestimmung von Zn*. Die wie beim Ni vorbereitete Lösung erwärmt man nach Zugabe des Reagens und fügt 3 g Na-acetat und unter ständigem Rühren eine Lösung von etwa 0,3 g NaOH in Wasser hinzu. Nach dem Absitzen wird filtriert, mit Aceton gewaschen und bei 105° C zu $\text{Zn}(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_4\text{S}_2)$ getrocknet. *Bestimmung von Blei*. Die Bromkresolpurpur enthaltende Lösung wird bis zur beginnenden Fällung von $\text{Pb}(\text{OH})_2$ mit verd. Ammoniak neutralisiert, bis zum Auflösen des Niederschlags (notfalls erhitzen) mit verd. Citronensäurelösung versetzt und auf 150 ml verdünnt. Dann fügt man Reagenslösung hinzu und unter ständigem Rühren soviel Natronlauge, bis sich die überstehende Lösung purpur färbt. Nach 2 Std Stehen filtriert man, wäscht mit kaltem Wasser und Aceton, trocknet bei 105° C und wägt als $\text{Pb}(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_4\text{S}_2)$. — Die Verfahren sind auch geeignet zur Analyse binärer Mischungen, die Kupfer einerseits, Nickel, Zink oder Blei andererseits enthalten. Man fällt zuerst das Kupfer und nach Einstellung des richtigen pH-Wertes den 2. Bestandteil im Filtrat. — Nach den mitgeteilten Beleganalysen betragen die Fehler bei den Einzelbestimmungen wenige Zehntel Prozente, bei den Trennungen treten etwas größere Fehler auf.

Nach einer weiteren Mitteilung von N. K. DUTT und K. P. SEN SARMA² sind die vorstehend beschriebenen Verfahren auch zur *Bestimmung von Kupfer, Zink oder Nickel in Gegenwart kleiner Mengen Eisen* (3 bis 50 mg) und *Uran* (0,1 g) geeignet. Chlorid und Nitrat stören die Bestimmungen nicht. Zur *Durchführung der Trennungen von Fe und U* werden die Lösungen vor den eigentlichen Bestimmungen (siehe vorst. Ref.) wie folgt behandelt: Man neutralisiert mit verd. Ammoniak und löst die Hauptmenge des entstandenen $\text{Fe}(\text{OH})_3$ wieder in verd. Schwefelsäure, bis gerade noch ein geringer Geruch von Ammoniak wahrnehmbar ist. Dann löst man vollständig durch Zugabe von verd. Citronensäurelösung, und füllt auf 200 ml auf. Bei der Cu-Bestimmung erwärmt man vorher etwas auf dem Wasserbad.

HILDEGARD PLUSKAL

Zur gravimetrischen und volumetrischen Berylliumbestimmung verwendet K. MOTOJIMA³ 8-Hydroxychinaldin als Fällungsreagens. 2—10 mg Beryllium kann man durch Fällung in ammoniakalischer Lösung bei pH 7,8—9,2 und Wägen als $\text{Be}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{NO})_2$ auf $\pm 1\%$ und besser bestimmen⁴. Wie bei Oxin-Fällungen ist die bromatometrische Bestimmung der Fällung möglich. Das Beryllium-8-Hydroxychinaldin-chelat ist bis 150° C stabil. Die meisten Schwermetalle stören und müssen vor der Be-Bestimmung entfernt werden. — *Ausführung*. Man fügt zur Untersuchungslösung 5 ml 4 n Ammoniumchlorid- und 5 ml 10% ige Natriumtartratlösung, verdünnt auf 50 ml, erhitzt auf 60—70° C, bringt mit Ammoniak auf pH 9

¹ Vgl. Fußnote ³ S. 352.

² Anal. chim. Acta (Amsterdam) **15**, 102—104 (1956).

³ Bull. chem. Soc. Japan **29**, 29—32 (1956). Ritsumeikan Univ., Kyoto (Japan).

⁴ Nach PHILLIPS, J. P., J. F. EMERY und H. P. PRICE [Analyt. Chemistry **24**, 1033 (1952); vgl. diese Z. **139**, 369 (1953)] soll Be nicht gefällt werden.

(Thymolblau) und fügt unter Rühren genügend frisch bereitete Reagenslösung (2 g 8-Hydroxychinaldin in 4 ml Eisessig gelöst und auf 100 ml verdünnt) zu, bis 20–30% des Reagens im Überschuß vorhanden sind. Nach 30 min filtriert man durch einen Glasfiliertiegel G 4, wäscht mehrmals mit verdünntem (1:100) Ammoniak, trocknet bei 110°C 30 min lang und wägt. Der Umrechnungsfaktor auf Beryllium beträgt 0,02770. Der Tartratzusatz kann unterbleiben, wenn man nach der Ammoniumchloridzugabe zunächst das Reagens zufügt und dann erst ammoniakalisch macht. Zur volumetrischen Bestimmung löst man das Chelat im Glasfiliertiegel in Salzsäure, versetzt mit einem Bromatüberschuß und titriert nach Zugabe von Kaliumjodid mit Thiosulfatlösung zurück. 1 ml 0,1 n Kaliumbromatlösung entspricht 0,1127 mg Beryllium. — *Zur Trennung von Eisen und Aluminium* (nicht mehr als 20 mg) sowie *Titan* (weniger als 10 mg) versetzt man die etwa 40 ml betragende Lösung mit der zur Fällung ausreichenden Menge 5%iger essigsaurer Oxinlösung, bringt mit Ammoniak auf pH 4,5–5 und schüttelt 5 mal mit je 10 ml Chloroform aus. In der wäßrigen Phase wird das Be wie angegeben bestimmt.

K. BRODERSEN

Als neuen Indicator für komplexometrische Calciumtitrationen empfehlen J. PATTON und W. REEDER¹ die von ihnen dargestellte 2-Hydroxy-1-(2-Hydroxy-4-sulfo-1-naphthylazo)-3-naphthoesäure. Der Indicator erlaubt die volumetrische Calciumbestimmung neben Magnesium und ergibt einen scharfen Farbumschlag am Äquivalenzpunkt von Weinrot nach Reinblau. Der übliche Puffer $\text{NH}_3 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ wird von den Verf. durch einen geruchlosen Puffer aus Monoäthanolamin und dessen Hydrochlorid ersetzt. Der Puffer enthält den Magnesium-ÄDTA-Komplex (ÄDTA-Äthylendiamintetraacetat). Fremdionen stören wie bei der üblichen Ca-Titration mit Eriochromschwarz T als Indicator. Ba, Sr, Pb, Zn werden also mittitriert. Man kann die Störung durch Ba beseitigen, indem man vor dem Alkalischemachen Sulfationen zufügt, die Störung durch Sr läßt sich nicht beseitigen. Kleine Mengen Pb maskiert man durch Zugabe eines Überschusses an ÄDTA vor der Indicatorzugabe. Kleine Mengen an Zn, Cu, Co, Ni, Mn stören nicht, wenn man Cyanid und Hydroxylaminhydrochlorid zusetzt. Bei Anwesenheit von genügend Magnesium (5 mg Mg/Liter für 40 mg Phosphat/Liter und 20 mg Eisen/Liter) stören Phosphat und Eisen nicht, weil diese wahrscheinlich mit dem ausgefällten Magnesiumhydroxyd mitgerissen werden. — Das Verfahren hat sich bei der *Ca-Bestimmung in Wasser, Kalkstein, Steinsalz, Blutserum, Milch und Urin* bewährt. — *Ausführung.* Zur Herstellung des Indicators (genaue Vorschrift im Original) kuppelt man diazotierte 1-Amino-2-naphthol-4-sulfonsäure mit 2-Hydroxy-3-naphthoesäure (der Indicator ist erhältlich bei: Scientific Service Labs., P. O. Box 175, Dallas 21, Texas, USA). — *Pufferlösung.* Man vermischt 55 ml konz. Salzsäure mit 400 ml dest. Wasser und fügt langsam unter Rühren 310 ml destilliertes Monoäthanolamin zu. Nach dem Abkühlen gibt man 1 ml der Pufferlösung zu 50 ml Standard-Magnesiumlösung (2,03 g $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ im Liter) und titriert mit Standard-ÄDTA-Lösung (3,9 g Dinatrium-ÄDTA im Liter). Jetzt gibt man 50 ml der Magnesiumchloridlösung zu der Menge an ÄDTA-Lösung, die man bei der eben beschriebenen Titration verbraucht hat, und fügt diese Mischung zu der oben angegebenen Mischung aus Salzsäure und Monoäthanolamin. — *Calciumbestimmung.* Man bringt 2 Probelösungen in zwei 250 ml-Erlenmeyer-Weithalskolben, verdünnt beide Proben auf 50 ml, gibt zu einem Kolben 4 ml 8 n Kalilauge (wobei Magnesiumhydroxyd bei Anwesenheit von Magnesium ausfällt), fügt nach 5 min je 30 mg Kaliumcyanid und Hydroxylaminhydrochlorid und nach dem Auflösen dieser Substanzen eine Spatelspitze des

¹ Analyt. Chemistry 28, 1026–1028 (1956). Campbell Taggart Res. Corp., Dallas, Texas (USA).

neuen Indicators zu und titriert möglichst im Lichte einer Wolframlampe mit 0,02 n ÄDTA-Lösung auf rein blaue Färbung. Zur genauen Bestimmung füllt man die Bürette wieder, fügt zum zweiten Kolben 1 ml weniger an ÄDTA-Lösung als man zur ersten Titration verbraucht hat, versetzt mit 4 ml 8 n KOH-Lösung und titriert wie oben weiter. Nach Abzug eines gleichzeitig zu bestimmenden Blindwertes der Reagentien entspricht 1 ml 0,02 n Komplexonlösung 0,4008 mg Ca.

K. BRODERSEN

Für die Bestimmung kleiner Mengen Calcium, Magnesium, Barium und Sulfat durch Titration mit Äthylendiamintetraacetat (ÄDTA)-Lösung empfiehlt J. R. MCCALLUM¹ die Verwendung von Phthaleinpurpur als Indicator und längeres Schütteln des Sulfatniederschlags. — *Sulfatbestimmung.* Die salzsaure Lösung der Substanz (z. B. *Papierasche*) mit 3–20 mg Sulfat dampft man zur Trockne ein, nimmt mit 2–3 Tr. warmer Salzsäure (1 : 1) und 5 ml Wasser wieder auf und gibt die Lösung durch einen Kationenaustauscher, z. B. Amberlite JR-120(H). Die Lösung (< 175 ml) fällt man kochend mit einem Überschuß an 0,05 m Bariumchloridlösung, engt auf 50 ml ein und schüttelt 1–2 Std bei etwa 60°C. Nach dem Abkühlen neutralisiert man mit Natronlauge gegen Methylrot, gibt 5 ml konz. Ammoniak und 5–7 Tr. des Indicators (0,1 g Phthaleinpurpur + 0,005 g Methylrot + 0,05 g Dianilgrün in 100 ml) hinzu und titriert mit 0,05 n ÄDTA-Lösung bis zum Umschlag von Blau nach Gelbgrün zurück. — Bei Anwendung der Methode zur Analyse von Papier wird dieses in üblicher Weise verascht und dann mit Salzsäure aufgenommen. — *Bestimmung der Erdalkalien.* Die schwach saure Lösung, die frei von Ammoniumsalzen sein muß, neutralisiert man mit Natronlauge gegen Methylrot, gibt auf je 100 ml Lösung 5 ml konz. Ammoniak und 5–7 Tr. Indicator hinzu und titriert mit ÄDTA-Lösung bis zum Farbumschlag von Purpur zu sehr schwach Rosa oder Farblos.

G. DENK

Untersuchungen über die Mitfällung von Zink an Eisen(III)- und Chrom(III)-hydroxyd hat M. MASHIMA² angestellt. Der Verf. stellt bei Fällung mit Ammoniak aus schwach salzsaure Lösung in Gegenwart von NH_4Cl erhebliche Zinkmengen in den Niederschlägen fest. Bei Zinkgehalten von 84,3–18,71% in der Lösung werden 7–11,1% an Eisen(III)-hydroxyd mitgefällt. Bei Zinkgehalten von 90,68 bis 12,2% werden an Chrom(III)-hydroxyd 4,6–7,6% des Zinks mitgefällt. Der Verf. hat mit Zink-65 gearbeitet.

K. BRODERSEN

Cadmium. Zur *potentiometrischen Bestimmung von Cadmium* eignet sich nach A. BASIŃSKI und W. BOGOTKO³ die Titration mit Cyanoferat(II)-Lösung in Gegenwart von Ammoniumsulfat, wobei das Cadmium als Niederschlag von der Zusammensetzung $\text{Cd}_5\text{K}_6[\text{Fe}(\text{CN})_6]_4$ ausfällt⁴. Man versetzt die neutrale oder höchstens ganz schwach schwefelsaure (bis pH 1,69) Cadmiumsalzlösung mit 1 g (oder bis zu 10 g) Ammoniumsulfat, ergänzt die Flüssigkeitsmenge mit Wasser auf 30 ml und titriert mit 0,05 n bis 0,1 n $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ -Lösung. Als Indicatorelektrode dient ein Platinblech (5 × 16 mm), als Bezugslektrode die gesätt. Kalomelektrode. Die Potentiale stellen sich anfangs recht schnell ein, in der Nähe des Äquivalenzpunktes muß man nach jedem Zusatz an Maßflüssigkeit etwa 3 min warten. Die Analysenfehler über-

¹ Canad. J. Chem. **34**, 921–925 (1956). North Shore Paper Co., Baie Comeau, Queb. (Canada).

² Jap. Analyst **5**, 324–326 (1956) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.) Niigata Univ. (Japan).

³ Roczniki Chem. **30**, 613–618 (1956) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Univ. Thorn (Toruń).

⁴ BELCHER, R., A. J. NUTTEN and W. I. STEPHEN: J. chem. Soc. (London) **1951**, 3444; vgl. diese Z. **137**, 277 (1952/53).

schreiten nicht einige Zehntelprozente. Die Titration wird von allen Metallionen gestört, die, wie z. B. Zink, Blei und Kupfer, schwer lösliche Cyanoferrate(II) bilden.

H. FREYTAG

Über die Mitfällung von Cadmium mit Antipyrinetetrabromomercurial(II) haben I. M. KORENMAN und A. A. TUMANOV¹ Untersuchungen angestellt. Die Menge des mitgefällten Cadmiums sinkt mit steigender Konzentration der Salpetersäure, steigt aber mit steigender Konzentration des Antipyrins (bis etwa 7 g Antipyrin je 100 g Reagens) sowie mit steigender KBr-Konzentration (bis 20 g KBr in 100 g Lösung). 1 ml der Prüflösung wird danach mit 0,05 ml 4 n HNO₃ angesäuert und mit 1 ml des Fällungsmittels ausgefällt, das 10 g Antipyrin und 20 g KBr in 70 ml Wasser enthält. Es besteht eine logarithmische Abhängigkeit zwischen dem Verhältnis der Konzentrationen $[Hg^{2+}][Cd^{2+}]$ und den Prozenten des mitgefällten Cadmiums (q): $\log [Hg^{2+}][Cd^{2+}] = 1,73 \cdot 10^{-2} \cdot q$. Zusatz von (0,001—0,08%) Agar sowie Steigerung der Temperatur (0—50° C) haben wenig Einfluß auf die ausgefallene Cd-Menge, die daher als isomorpher Austausch von Hg durch Cd anzusehen ist. — Auch Zink wird unter denselben Fällungsbedingungen mitgefällt; dessen mitgefällte Menge ist aber viel kleiner, sie sinkt mit der HNO₃-Konzentration. Man kann das Verfahren benutzen, um kleine Mengen Cadmium aus Zinklösungen zu isolieren. So gelingt die Abtrennung von 5 µg Cd von 50 mg Zn. Cu wird nicht mitgefällt, daher kann man mit demselben Reagens auch im Kupfer geringe Cd-Mengen nachweisen.

A. V. WILPERT

Quecksilber. V. I. KUZNECOV und E. V. MITROFANOVA² berichten über eine genaue volumetrische Bestimmungsmethode von Mikrogramm-Mengen Quecksilber bei der mit KJ-Lösung unter Verwendung eines neuen, „*Stilboxin*“ genannten Indicators (Stilben-4,4'-bis[(azo-5)-8-hydroxychinolin]-3,3'-disulfonsaures Natrium) titriert wird. Stilboxin gibt mit Ionen, die stabile Ammoniakate bilden, Farbreaktionen, z. B. mit Hg, Ag, Co, Ni, Cd und Zn violette Färbungen verschiedener Tönung, mit Cu rosa Färbung. Andere Elemente, die keine Ammoniakate bilden, geben mit Stilboxin keine von der Farbe des Stilboxins abweichenden Färbungen. Die hohe Genauigkeit der Hg-Bestimmung, 0,5—1% bei 0,5—1000 µg Hg in 4—10 ml Lösung bei pH 4,5 (Acetatpufferlösung), wird erreicht, wenn genau bis zur Übergangsfarbe Rotviolett (50%ige Bindung des Stilboxins durch Hg) titriert wird. HgBr₂ wird weniger genau titriert als Hg-Acetat, -Nitrat, -Chlorid. — *Ausführung.* Die Herstellung von Stilboxin durch Kuppeln von diazotierter Diaminostilbendisulfosäure mit 8-Hydroxychinolin ist im Original genau beschrieben. — *Stilboxinlösung.* Man verteilt 5 mg des dunkelroten trocknen Stilboxins in etwa 5 ml Wasser, erwärmt, löst durch Zusatz von gesättigter NaHCO₃-Lösung (tropfenweise, kein Überschuß), verdünnt auf etwa 80 ml mit Wasser und versetzt tropfenweise mit 0,5—1%iger Essigsäure, bis die braunviolette Färbung in gelbbraun übergeht. Dann wird auf 100 ml aufgefüllt. — Zu 100 ml dieser Lösung werden 1,87 ml Hg(Cl₂)₂-Lösung (100 µg Hg/ml) zugegeben. — *Bestimmung.* Man füllt 0,5—2 ml der Prüflösung (neutral oder höchstens 0,001 n an HNO₃ oder Essigsäure) in ein Reagensglas; in ein zweites Reagensglas wird Wasser eingefüllt, dann kommen in beide Gläser 0,4—1 ml der Hg enthaltenden Stilboxinlösung und 0,5—1 ml Pufferlösung pH 4,5 [2,66 g Na-Acetat (3 H₂O) + 1,05 ml 98%iger Essigsäure in 200 ml]. Danach wird je nach der zu bestimmenden Hg-Menge (0,5 bis 1000 µg Hg) mit 0,00006 n, 0,003 n oder 0,006 n Kaliumjodidlösung titriert, bis die Färbungen in beiden Gläsern gleich sind. Auf gleiche Weise wird die Titerstellung der KJ-Lösung durchgeführt.

A. V. WILPERT

¹ Ž. anal. Chim. 11, 430—436 (1956) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Univ. Gorkij.

² Ž. anal. Chim. 11, 423—429 (1956) [Russisch]. Akad. Wiss. UdSSR, Moskau.

J. S. FRITZ und S. A. SUTTON¹ beschreiben eine volumetrische Methode zur Quecksilberbestimmung mit *Bis(2-hydroxyäthyl)-dithiocarbaminat*, die auch in Gegenwart von Chlor-, Brom- und zahlreicher Metall-Ionen durchführbar ist. Die Titration erfolgt in Aceton Wasser-Mischungen als Lösungsmittel (um die Abscheidung von Niederschlägen zu vermeiden) und bei Anwesenheit von Äthylen-diamintetraacetat (ÄDTA) und Kupfer(II)-Ionen. Am Äquivalenzpunkt der Titration tritt die gelbe Farbe des Kupfer(II)-dithiocarbaminatkomplexes auf. Der Endpunkt der Titration kann auch potentiometrisch erkannt werden, wenn man eine Silber-Dithiocarbaminat-Elektrode verwendet. Auch Thio-MICHLERS Keton kann als Indicator zur Anwendung kommen². Die erste angegebene Methode der Endpunktserkennung ist jedoch die beste. Die Titration ist weitgehend selektiv. Störend wirken Silber, Gold(I), Wismut, Chrom(III), Rhodanidionen, Cyanid, Citrat, Arsenit und viel Jodionen. Durch Behandlung mit einem Ionenaustauscher in salzsaurer Lösung kann das Quecksilber von vielen Kationen abgetrennt werden. — *Ausführung*. Die 4–25 mg Quecksilber enthaltende Probelösung wird mit Wasser und Aceton verdünnt, so daß der Acetongehalt der Lösung 30% beträgt und das Gesamtvolumen zwischen 50 und 100 ml liegt. Mit verdünntem Ammoniak neutralisiert man auf pH 2–7 und setzt 0,5 g Ammoniumacetat zu. Man versetzt hierauf mit genügend Komplexon, um alle fremden Metallionen zu maskieren. Nach dem Zufügen von 3 Tropfen Indicatorlösung (s. unten) titriert man mit 0,02 n *Bis(2-Hydroxyäthyl)-dithiocarbaminatlösung* auf Gelbfärbung. — *Indicatorlösung*. Man mischt 5 ml 0,1 m Kupfer(II)-nitratlösung mit 25 ml 0,05 m ÄDTA-Lösung und fügt 0,5 g Ammoniumacetat zu. — *0,02 n Maßlösung*. Zu 100 ml Isopropylalkohol gibt man 1,52 g Schwefelkohlenstoff und 8,4 g Diäthanolamin und verdünnt mit Isopropylalkohol auf 1 Liter. Der Faktor der Lösung wird mit Sublimat eingestellt.

K. BRODERSEN

Bor. *Einen Tüpfelnachweis von Bor in hochverdünnter Lösung*, sowie dessen semiquantitative Bestimmung beschreiben T. S. BURKHALTER und D. W. PEACOCK³. Der auf Zusatz von mehrwertigen Alkoholen entstehende Borsäurekomplex wird durch die geringe Aciditätserhöhung der Lösung nachgewiesen. Man beobachtet die Farbänderung der mit Bromthymolblau versetzten Probe von grüngelben nach gelberen Farbtönen auf der Tüpfelplatte. Durch Zusatz von Natriumchlorid, das eine erhöhte Acidität des Borsäurekomplexes bewirkt, wird die Empfindlichkeit des Nachweises vergrößert. Zur semiquantitativen Bestimmung wird der Tüpfelnachweis mit mehrwertigen Alkoholen von definierter Nachweisgrenze durchgeführt. — *Ausführung*. Sämtliche Reagentien werden in Porzellangefäßen angesetzt und in Polyäthylenflaschen aufbewahrt. Mannit und Sorbit (D-Sorbit) werden in festem Zustand verwendet. Glycerin (1:1), Invertzucker (20%ige Rohrzuckerlösung mit Salzsäure hydrolysiert), Glucose (20%ig, mit Aktivkohle entfärbt) und cis-2,3-Butandiol werden soweit neutralisiert, daß sie beim Tüpfelnachweis keinen Blindwert ergeben. Borlösungen mit 10, 1,0, 0,10 und 0,010 µg Bor/ml werden zu Vergleichszwecken verwendet. In einen Porzellantiegel werden 1 ml der Probelösung, 1 Tropfen Phenolphthaleinlösung und 2 Tropfen Natriumchloridlösung (25 g NaCl in 125 ml Wasser gelöst) gegeben. (Bei zu großer Natriumchloridmenge kann es bei der nachfolgenden Probe zu einer umgekehrten pH-Verschiebung in den alkalischen Bereich kommen.) Man versetzt mit 0,02 n Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion

¹ Analyt. Chemistry **28**, 1300–1303 (1956). State College, Ames, Iowa (USA).

² GEHAUF, B., and J. GOLDENSON: Analyt. Chemistry **22**, 498 (1950); vgl. diese Z. **134**, 118 (1951/52).

³ Analyt. Chemistry **28**, 1186–1188 (1956). Agric., Mechan. College, College Station, Tex. (USA).

und dampft am Wasserbad bis zur Trockne ein. Der Rückstand wird in 1 ml Wasser aufgenommen, mit 0,02 n Salzsäure bis zur Entfärbung von Phenolphthalein und anschließend mit 2 Tropfen Bromthymolblaulösung versetzt. Dann stellt man mit 0,002 n Salzsäure auf einen grüngelben Farbton ein. Je 3 Tropfen dieser Lösung werden in 2 benachbarte Nöpfchen einer weißen Porzellantüpfelplatte gebracht. Man setzt einem der beiden 1 Tropfen, bzw. ein Entsprechendes an fester Substanz, des mehrwertigen Alkohols zu. Eine Farbverschiebung nach Gelb zeigt die Anwesenheit von Bor an. Zur quantitativen Auswertung führt man die Probe mit verschiedenen Mengen der folgenden mehrwertigen Alkohole aus, wobei die Nachweisgrenzen wie folgt sind: Mannit 0,01 μg , Sorbit 0,003 μg , Glycerin 0,04 μg , Glucose 1 μg , Invertzucker 0,5 μg , cis-2,3-Butandiol 2 μg . Die Gegenwart von 100 μg folgender Ionen verursacht keine Störung: CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , NO_3^- , Sr^{2+} , Pb^{2+} , PO_4^{3-} , $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$, Bi^{3+} , Mn^{2+} , BrO_3^- , Cd^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , Ti^{4+} , Sn^{2+} , Ag^+ , Sb^{3+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , H_2PO_4^- , Ba^{2+} . Störend wirken HSO_3^- , NO_3^- , Ca^{2+} , Hg^{2+} , MoO_4^{2-} , VO_3^- , WO_4^{2-} , Fe^{3+} .

K. GASSNER

Die korrekte isotopische Analyse von BF_3 im Massenspektrometer bereitet wegen des starken „Gedächtniseffektes“ und des isotopischen Austausches mit den Glasteilen der Apparatur erhebliche Schwierigkeiten. C. E. MELTOX, L. O. GILPATRICK, R. BALDOCK und R. M. HEALY¹ schlagen daher vor, folgendermaßen zu verfahren: Das Gasinlaßsystem wird zweimal mit 0,2 ml BCl_3 von Normalbedingungen gespült. Das zur Spülung benutzte Gas soll eine möglichst ähnliche isotopische Zusammensetzung wie die später zu messende Probe haben. Das Gasinlaßsystem wird dann evakuiert und dreimal mit je 0,2 ml des zu messenden BF_3 unter gleichen wie die zu messende Probe gespült. Die Analyse wird im Anschluß an die vierte Spülung gemacht. Danach können noch wenigstens 5 weitere Analysen der gleichen Substanz gemacht werden, bevor wieder eine Spülung mit BCl_3 erforderlich wird. Der Austauschereffekt wird auf diese Weise so gering wie möglich gehalten und dem Gedächtniseffekt des MSM wirksam begegnet.

J. RASCH

Aluminium. Für die acidimetrische Bestimmung empfehlen R. V. PAULSON und J. F. MURPHY² einen Mischindikator aus Thymolphthalein und Alizarin gelb. Die alkalische Aluminatlösung wird mit Salzsäure bis zum Umschlag nach Grün versetzt, dann wird Kaliumfluorid zugegeben und anschließend werden die nach $\text{AlO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 6\text{F}^- \rightarrow \text{AlF}_6^{3-} + 4\text{OH}^-$ freigesetzten OH^- -Ionen bis zum Umschlag von Blau nach Gelb mit Salzsäure titriert. Die tatsächlich freigesetzten OH^- -Ionen entsprechen allerdings nicht 4, sondern nur etwa 3,6 Mol je Mol Aluminat. Carbonat-, Silicat-, Chrom(III)-, Eisen(III)- und Ammonium-Ionen stören. Davon fallen Chrom und Eisen als Hydroxyde in alkalischer Lösung aus und können nach kurzem Kochen filtriert werden. NH_4^+ -Ionen entweichen dabei als Ammoniak. Carbonat wird mit Bariumchlorid ausgefällt. — *Ausführung.* 100 ml der Lösung mit etwa 5 mg Al versetzt man mit 10 Tr. der alkoholischen Indicatorlösung (2 T. 0,1% ige Thymolphthalein + 1 T. 0,1% ige Alizarin gelblösung) und so viel Ätznatron oder carbonatfreier Natronlauge, daß die Lösung tief violett gefärbt ist. Dann gibt man Salzsäure bis zum Umschlag nach Grün hinzu (pH 9,80), versetzt mit 20 ml 7% iger Kaliumfluoridlösung und titriert mit 0,1 n Salzsäure auf Gelb (pH 9,35). — Die Salzsäure stellt man für diese Reaktion ein, indem man eine bekannte Menge Aluminium in konz. Salzsäure löst, entsprechend verdünnt und die Bestimmung von Al wie oben beschrieben durchführt. Aus dem Verbrauch nach der

¹ Analyt. Chemistry 28, 1049—1051 (1956). Nation. Lab., Oak Ridge, Tenn.

² Analyt. Chemistry 28, 1182—1184 (1956). Kaiser Aluminum and Chemical Corp., Spokane, Wash. (USA).

Zugabe von KF bis zum Umschlag des Indicators nach Gelb. ergibt sich, wieviele Milligramme Al 1 ml dieser Säure äquivalent sind.

Die potentiometrische Bestimmung von Aluminium durch Titration mit Natriumfluorid nach W. D. TREADWELL und E. BERNASCONI¹ wurde von J. R. McCALLUM² in den Halbmikromaßstab übertragen und zur Analyse von *Papierasche* verwendet. 1 mg Al kann mit einer Genauigkeit von 0,003 mg ermittelt werden. Die Analyse wird durch Ca, Mg und Be nicht gestört, jedoch durch Eisen, wenn seine Menge etwa dreimal so hoch wie die des Aluminiums ist. — *Ausführung.* Die salzsaure Lösung verdampft man zur Trockne, nimmt mit einigen Tr. Salzsäure (1 : 1) und 2 ml Wasser wieder auf, spült mit 8 ml gesätt. NaCl-Lösung in das Titriergefäß und fügt 10 ml Äthanol hinzu. Dann stellt man mit 0,1n Natronlauge und Salzsäure unter magnetischem Rühren mit Hilfe einer Glas- und Kalomelektrode pH 3,5 ein, nimmt die Glaselektrode heraus, wäscht sie mit gesättigter NaCl-Lösung, leitet CO₂ hindurch, gibt 2 Tr. einer frisch bereiteten 20%igen FeCl₃-Lösung hinzu und titriert mit 0,1—0,2n Natriumfluoridlösung unter Verwendung einer Platin-Kalomelektrode, wobei nach jeder Zugabe die Einstellung des Gleichgewichts abgewartet werden muß, was etwa 5 min in Anspruch nimmt. In der Nähe des Endpunktes, bei dem ein großer Potentialsprung auftritt, gibt man die Maßlösung nur noch in 0,1 ml Portionen hinzu. — Bei der Analyse von *Papier* wird dieses nach bekannten Methoden verascht und gelöst.

G. DENK

Über die colorimetrische Bestimmung des Aluminiums mit Chinalizarin stellen F. BURRIEL-MARTÍ und S. BOLLE TACCHIO³ Versuche an. Sie verbessern die Arbeitsmethode nach L. M. KOLTHOFF⁴, indem sie an Stelle der alkoholischen Reagenslösung eine 0,100%ige 1,2,5,8-Tetrahydroxyanthrachinonlösung in 0,1 n Natronlauge verwenden und eine sehr verdünnte Gelatinelösung zur Stabilisierung der Färbung zusetzen. Die Farbe ist dann 12 Std. beständig. Die Messungen werden bei einem pH-Wert von 5,9 ausgeführt, der mit einer Ammoniumacetatpufferlösung eingestellt wird. Das Reagens zeigt bei pH 5,8 ein Maximum bei 460 m μ , bei pH 10,5 zwei benachbarte Maxima bei 550 und 580 m μ . Das Maximum des Aluminium-Farbstoffkomplexes liegt bei pH 5,8 bei 535 m μ . Durch Zusammengeben von unterschiedlichen äquimolekularen Mengen von Farbstoff und Aluminiumtestlösung nach der Methode der „Kontinuierlichen Variation“ nach P. JOB⁵ wird festgestellt, daß das Aluminium und das Chinalizarin im Verhältnis 2 : 3, also zu der Verbindung Al₂(C₁₄H₈O₆)₃ reagieren. Die Reaktion ist zwar empfindlich, aber für die Aluminiumbestimmung wenig geeignet, da es genügend einfachere und bessere Methoden gibt.

H. POHL

Eine Bestimmungsmethode von Indium mit Hexamminkobalt(III)-chlorid wird von T. ISHIMORI und K. UENO⁶ beschrieben. In salzsaurer Lösung bildet Indium mit dem Reagens einen orangegefärbten Niederschlag der Zusammensetzung [Co(NH₃)₆][InCl₆]. Der Niederschlag ist in Alkohol unlöslich, löst sich dagegen in heißem Wasser mit orangegelber Färbung. Die Bestimmung von 0,2—70 mg In

¹ Helv. chim. Acta **13**, 500 (1930); vgl. diese Z. **83**, 298 (1931).

² Canad. J. Chem. **34**, 915—920 (1956). North Shore Paper Co., Baie Comeau, Queb. (Canada).

³ Anal. chim. Acta (Amsterdam) **14**, 553—557 (1956). Fac. Sciences und Conseil Super. Rech. Scient., Madrid (Spanien).

⁴ Chem. Weekbl. **24**, 447 (1927); J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **17**, 260 (1928).

⁵ Ann. Chimie **9**, 113 (1928).

⁶ Jap. Analyst **5**, 329—331 (1956) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Kyushu Univ., Fac. of Sci. (Japan).

kann gegründet werden auf die Farbmessung der wäßrigen Lösung oder auf die argentometrische Titration des Chlor-Ions. Die Störungen der Bestimmung durch Al, Fe, Zn, Cd, Hg, Ag, Tl und Pb wurden untersucht. Durch Aktivierung des Hexaminkobalt(III)-chlorides mit ^{60}Co wurde eine radiochemische Bestimmung von $< 50 \mu\text{g}$ In durchgeführt.

HILDEGARD PLUSKAL

Thallium. W. T. FOLEY und R. F. POTTIE¹ berichten über Versuche zur elektrogravimetrischen Abtrennung und Bestimmung des Thalliums und über verschiedene andere Methoden zu seiner quantitativen Bestimmung. Die *elektrogravimetrische Abtrennung* des Thalliums erfolgt durch Elektrolyse des Sulfats (0,4–4 g) in Ammoniumnitrat-Ammoniakpufferlösung (4 g Nitrat und 8 ml Ammoniaklösung in 250 ml) von pH 9,5 bei Gegenwart von Silbernitrat (0,5–5 g je 300 ml). Da Thallium (anodisch) und Silber (kathodisch) in atomar gleichen Mengen abgeschieden werden, wenn das Anodenpotential auf + 0,7 V gehalten wird, kann aus der abgeschiedenen Silbermenge die Thalliummenge berechnet werden. Aus der Gewichtszunahme der Anode ergeben sich für Thallium um etwa 2% zu hohe Werte, wenn man der Rechnung die Zusammensetzung Tl_2O_3 für den Anodenbelag zugrunde legt. Die Zusammensetzung der anodischen Abscheidung und damit auch das Gewichtsverhältnis Tl:Ag variieren bei Anwesenheit von Fremdionen. Es wird deshalb empfohlen, in Anwesenheit von Fremdionen zunächst eine Vorelektrolyse durchzuführen, den Anodenniederschlag dann in Sulfat überzuführen und die jetzt nur Tl und Ag enthaltende Lösung nochmal zu elektrolysieren. — *Die Titration von Thallium(III) mit Äthylendiamintetraacetat-(ÄDTA)-Lösung* wird von den Verff. bei pH 3,5 (Chloressigsäure-Natriumacetatpuffer) nach Zugabe eines Überschusses an ÄDTA durch Rücktitration mit Thoriumnitratlösung und Alizarin S als Indicator durchgeführt. *Thallium(I)*, das nicht mit erfaßt wird, kann nach der Technik von P. E. SWEETSER und C. A. BRICKER² spektralphotometrisch bei 222 m μ mit ÄDTA titriert werden. — *Die spektralphotometrische Bestimmung von Thallium(III)* erfolgt am besten mit Dibenzylthiocarbaminat bei 430 m μ in Chloroform. — *Zur colorimetrischen Bestimmung* von kleinen Thallium(I)-mengen (0,3 bis 1 mVal) an der Platinanode in 1 M schwefelsaurer Lösung wird die Anode zuvor 15 min lang bei + 1,38 V vorpolarisiert und dann wird bis zum Abfall der Stromstärke auf 0,2 mA coulometriert.

K. CRUSE

CH. CIMERMAN und G. SELZER³ beschreiben eine *mikrogravimetrische Methode der Thalliumbestimmung mit Thionalid*. Die Verff. haben die bekannte Makromethode von BERG⁴ unter Verwendung der EMICHschen Technik mit Filterstäbchen zu einer Mikromethode ausgearbeitet. Man fällt aus alkalischer, cyanidhaltiger Lösung mit acetonischer Thionalidlösung, filtriert, wäscht und trocknet bei 110° C. Die Methode eignet sich zur Bestimmung von 3–6 mg Tl. Die Originalarbeit enthält eine ausführliche Arbeitsvorschrift.

K. BRODERSEN

O. A. SONGINA und A. P. VOILOŠNIKOVA⁵ schlagen für die Thalliumbestimmung eine anodische amperometrische Titrationsmethode mit Bromidlösung vor, die auf der Reaktion $\text{TI}^{3+} + 2\text{Br}^- \rightarrow \text{TI}^+ + \text{Br}_2$ beruht. Die Titration geschieht unter Verwendung einer rotierenden Platinmikroelektrode. Für die Bestimmung kann der Reduktionsdiffusionsstrom des TI^{3+} oder der Oxydations-

¹ Analyt. Chemistry **28**, 1101–1104 (1956). St. Francis Xavier Univ., Antigonish, Nova Scotia (Canada).

² Analyt. Chemistry **26**, 195 (1954); vgl. diese Z. **143**, 202 (1954).

³ Anal. chim. Acta (Amsterdam) **15**, 213–217 (1956). Inst. Techn., Haifa (Israel).

⁴ BERG, R., und E. S. FAHRENKAMP: diese Z. **112**, 161 (1938).

⁵ Zavodskaja Laborat. **22**, 19–24 (1956). Staatl. Univ.-Akad. Wiss. Kasan.

diffusionsstrom des Br^- verwendet werden. Zur Feststellung der günstigsten Bedingungen untersuchen die Verff. das polarographische Verhalten von Ti^{3+} und Br^- an einer Platinmikroelektrode und die Reduktionsbedingungen von Ti^{3+} in schwefelsaurer, essigsaurer und in KNO_3 -Lösung. Die Untersuchung der anodischen Oxydation von Br^- in schwefelsaurer Lösung verschiedener Konzentration führt zu dem Schluß, daß die amperometrische Titration mit Hilfe des anodischen Oxydationsdiffusionsstroms des Br^- in schwefelsaurer Lösung durchgeführt werden muß. — *Ausführung.* Ti^+ wird mit Persulfat oder Permanganat am besten in 2 n Schwefelsäure zu Ti^{3+} oxydiert und der Überschuß an Oxydationsmittel entfernt. Bei einem Ti -Gehalt $< 0,1$ mg/20 ml wird mit einer 0,001 m KBr -Lösung titriert, bei einem Gehalt von 0,1—1 mg mit einer 0,01 m Lösung und bei einem Ti -Gehalt > 1 mg mit einer 0,1 m KBr -Lösung. Cu , Cd , Pb stören auch in größeren Mengen nicht. As^{5+} stört ebenfalls nicht. Bei der Persulfatoxydation wird aber As^{3+} nicht vollständig in As^{5+} übergeführt, und bei Verwendung eines Potentials von + 1,3 V tritt der anodische Oxydationsstrom von As^{3+} auf, der besonders bei kleinen Thalliummengen stört; Sb^{5+} bildet mit Halogen komplexe Anionen und die Thalliumbestimmung wird undurchführbar. | W. BÖHM

Die Thermolysekurven der Oxinate von Yttrium und den Seltenen Erden hat W. W. WENDLANDT¹ in Zusammenhang mit früheren Untersuchungen² aufgenommen. Die Kurven bestehen aus 3 Stufen. Die 1. nahezu horizontale Stufe (Gewichtsabnahme etwa 1% zwischen 250° und 300° C) entspricht dem Existenzbereich der Chelate, die durchwegs die Zusammensetzung $\text{Me}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3$ haben. Im Temperaturbereich der zweiten Stufe (350° bis 525° C) vollzieht sich die Oxydation des organischen Materials. In der 3. Stufe liegen die Materialien als Oxyde vor. Man kann also die untersuchten Metalle entweder in Form ihrer Oxinate oder nach dem Glühen als Oxyde zur Wägung bringen. Nachstehend sind für die einzelnen Metalle die Temperaturen angegeben, bis zu denen die Oxinate beständig sind und dann die Temperaturen der Oxydbildung: La (360°, 800° C), Ce^{III} (350°, 420° C), Pr (280°, 575° C), Nd (250°, 730° C), Sm (260°, 700° C), Gd (250°, 755° C), Y (175°, 740° C). — Alle untersuchten Oxinate wurden durch *Fällung aus homogener Lösung* hergestellt. Die Lösungen von 0,1 bis 0,3 g der Metallchloride in 200 ml Wasser wurden mit 2 ml 6 n Salpetersäure, 20 ml 4%iger Oxinlösung in 2 n Essigsäure und 6 g Harnstoff versetzt und 5 Std auf dem Wasserbad erhitzt. Die gelben kristallinen Niederschläge wurden nach dem Abkühlen der Lösungen in Porzellan-filtiertiegel filtriert, 3mal mit Wasser gewaschen und 24 Std bei Raumtemperatur an der Luft getrocknet. A. KURTENACKER

Seltene Erden. Zum Nachweis der Seltenen Erden kann man die Fällung mit Dihydroxyweinsäure verwenden, berichtet G. BECK³. Die Niederschläge sind Chelatkomplexe, deren Konstitution diskutiert wird. Die Erfassungsgrenzen betragen in Mikrogrammen/Millilitern: La 30, Y 100, Gd 10 und Er 50. Auch mit Thorium erhält man einen schleimigen Niederschlag. Der Verf. hat die Fällungen in neutraler oder schwach saurer Lösung durchgeführt. Nicht gefällt werden: Be, Mg, Sr, Ba, Hg, Al, In, Tl, Ti, Sn, V, Bi, Cr, UO_2^{++} , Mn, Re^{VII} , Fe^{II} , Fe^{III} und Cd. Bei Anwesenheit von Ammoniumacetat fallen Mn, Sr, Ba und Fe^{II} als amorphe Niederschläge aus. In ammoniakalischem Medium bilden viele Metalle lösliche Komplexe.

¹ Anal. chim. Acta (Amsterdam) **15**, 109—113 (1956). Technol. College, Lubbock, Texas (USA).

² WENDLANDT, W. W., u. Mitarb.: vgl. diese Z. **150**, 227 (1956); **152**, 282 (1956); **153**, 200 (1956); **154**, 270 (1957).

³ Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 1495—1499. Univ. Bern (Schweiz).

In schwach mineralaurer Lösung geben außer den Seltenen Erden nur noch Calcium und Thorium Niederschläge, die sich auf Zusatz von Ammoniumacetat verstärken und in 30%iger Essigsäure nicht auflösen.

K. BRODERSEN

Über die Trennung nicht komplex gebundener Seltener Erden durch Papierchromatographie macht M. LEDERER¹ als Ergänzung zu einer früheren kurzen Mitteilung² genauere Angaben. Als Lösungsmittel dienen Mischungen von Äthanol oder Aceton mit verschiedenen Mengen 2n Salzsäure. Das Gemisch von Äthanol mit 10%, 2n Salzsäure gibt bei einer Laufzeit von 1 Woche gute Trennungen. Weniger geeignet ist das Gemisch von Aceton mit 10%, 2n Salzsäure. Die besten Erfolge erzielt (nach früher nicht veröffentlichten Versuchen) Aceton mit einem Gehalt von 35% 2n Salzsäure nach der absteigenden Methode. Die Laufzeit betrug 20 bis 24 Std. Zur Entwicklung wird das getrocknete Chromatogramm in eine ammoniakalische alkoholische Lösung von 8-Oxychinolin getaucht und unter UV-Licht betrachtet. La. Y. Sc. Er. Lu zeigen gelbe oder grüne Fluoreszenzen, während alle anderen Seltenen Erden braun oder schwarz fluorescieren. Bei Tageslicht erscheinen die Flecke alle gelb und werden nach einigen Tagen (bei Ce nach wenigen Minuten) braun. Trennungen von radioaktiven Spuren verlaufen in gleicher Weise wie bei Makromengen. Die Abtrennung des Sc von allen anderen Seltenen Erden und Trennungen zwischen Y-Eu-Ce, Ce-Pm-Eu, Ce-La, Er-Tm, Er-Lu können durchgeführt werden. Ferner wird über die erfolgreiche Trennung radioaktiver Spuren von Ce-Y und Ce-Y-Eu berichtet. In den Gruppen Ce-Pr-Nd und Dy-Ho-Er-Y scheinen dagegen Trennungen nicht möglich zu sein.

HILDEGARD PLUSKAL

M. LEDERER² berichtet über Versuche, die papierchromatographische Trennung der Seltenen Erden durch Zugabe von Komplexbildnern zu dem bisher benutzten Laufmittel Äthanol — 10%, 2n Salzsäure⁴ zu verbessern. Die besten Erfolge ergab das Gemisch 90 ml Äthanol — 10 ml 2n Salzsäure — 1 g Ammoniumrhodanid. Die Elemente der Yttriumgruppe können damit allerdings nicht, die der Gadoliniumgruppe Nd, Sm und Eu dagegen vollständig getrennt werden. Eu und Tb lassen sich ebenfalls gut trennen. Der R_f -Werte von Gd liegt zwischen denen des Eu und Tn. Eine Trennung von Eu-Gd-Tb ist deshalb quantitativ nicht möglich.

K. BRODERSEN

Cerium. Nach Versuchen von M. VENUGOPALAN und K. J. GEORGE⁵ wird Cer IV) mit Perjodat quantitativ als $(CeJO_4)_4$ gefällt und kann durch Wägen des Niederschlages auf wenige Zehntel Prozente genau bestimmt werden. — Man versetzt die Cer IV)-salzlösung (40 bis 120 mg Ce) unter Rühren mit einem Überschuß an Kaliumperjodatlösung, filtriert in einen Gooch-Tiegel, wäscht mit heißem Wasser, trocknet bei 100°C und wägt.

A. KURTENACKER

R. K. KORABELNIK⁶ beschreibt ein colorimetrisches Verfahren zur Bestimmung von Cer(IV), das auf der Oxydation und damit der Farbänderung von Ferroin der komplexen Verbindung von o-Phenanthrolin mit Fe^{2+} beruht. Das Normalpotential des Ferroins beträgt -1.14 V, das Ce^{4+}/Ce^{3+} -Normal-Potential ist -1.45 V: Man versetzt die Prüflösung [Cer(IV)-sulfat] mit einem Überschuß

¹ Anal. chim. Acta (Amsterdam) 15, 46—50 (1956). Labor. Curie, Paris.

² LEDERER, M.: Nature 176, 462 (1955); vgl. diese Z. 150, 230 (1956).

³ Anal. chim. Acta (Amsterdam) 15, 122—124 (1956). Inst. du Radium, Paris.

⁴ LEDERER, M.: Nature (London) 176, 462 (1955); Mikrochim. Acta (Wien) 1956, 43; vgl. diese Z. 150, 230 (1956); 154, 131 (1957).

⁵ Naturwissenschaften 43, 348—349 (1956). Hindu Univ., Banaras (Indien).

⁶ Ž. anal. Chim. 11, 419—422 (1956) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Stahl-Inst., Moskau.

(10 Tropfen) 0,025 m Ferriinlösung, verdünnt mit Wasser auf 100 ml und photometriert mit Gelbfilter (blaudurchlässig; — die oxydierte Form des Ferriins ist blau gefärbt). Die Eichkurve zeigt Befolgung des LAMBERT-BEERSchen Gesetzes im Bereich 0,7—2,3 mg Ce/100 ml. Oxydationsmittel mit höherem Oxydationspotential als + 1,14 V, wie MnO_4^- und $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ stören. Aber auch Fe^{3+} (+ 0,77 V) stört, was nach der mikrokristallographischen und spektrophotometrischen Untersuchung auf die Bildung einer Komplexverbindung zurückzuführen ist, die $\text{Ce}^{4+}/\text{Fe}^{3+}$ im Verhältnis 3:1 enthält. Die maximale Extinktion der Lösung liegt in diesem Falle bei 580 μ .

A. v. WILPERT

G. TELEP und D. F. BOLTZ¹ messen zur *spektralphotometrischen Bestimmung* von Cer den Komplex, der in konzentrierter Carbonatlösung bei Zugabe von Wasserstoffperoxyd entsteht. N. CONCA und CH. MERRITT jr.² zeigen nun, daß das Absorptionsspektrum des wertigen Cers in einer konzentrierten Carbonatlösung sich besonders im Absorptionsmaximum bei 305 μ nur unwesentlich durch die Zugabe von Wasserstoffperoxyd verändert. Damit kann man auf die Zugabe von Wasserstoffperoxyd verzichten, und die wegen der Gefahr des Ausflockens eines Niederschlages kritischen Arbeitsbedingungen lockern sich etwas. Nach eingehenden Untersuchungen über den Einfluß der Carbonatkonzentration und des pH-Wertes geben die Verf. folgende *Arbeitsvorschrift* an: Die zu bestimmende Cer(IV)-verbindung wird in 0,5 m Schwefelsäure gelöst, so daß sich ungefähr eine 0,001 molare Cerkonzentration einstellt. Zwischen 3 und 5 ml dieser Lösung werden mit einer 3 m Kaliumcarbonatlösung auf 50 ml aufgefüllt, wodurch sich Cerkonzentrationen zwischen 6 und 20 ppm ergeben. Die Absorption dieser Lösung wird mit 1 cm-Quarz-küvetten bei 305 μ gegen eine reine 3 m Kaliumcarbonatlösung gemessen. Dreiwertiges Cer wird zunächst mit Kaliumpersulfat nach A. I. MEDALIA und B. J. BYRNE³ oxydiert, wobei allerdings wegen des störenden Einflusses der Nitrat-Ionen auf die spektralphotometrische Methode Silbersulfat statt Silbernitrat als Katalysator benutzt werden muß. — Von Fremdionen bewirken Br^- , $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$, NO_3^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, MnO_4^- , Fe^{3+} , UO_2^{2+} , Cu^{2+} , Y^{3+} , VO^{2+} starke Störungen. F. ROSENDAHL

Zur *photometrischen Bestimmung von Mikromengen Germanium mit Phenylfluoron* empfehlen C. L. LUKE und M. E. CAMPBELL⁴ das Verfahren von W. A. SCHNEIDER und E. B. SANDELL⁵, bei welchem Germanium durch Extraktion mit Tetrachlorkohlenstoff von allen störenden Elementen abgetrennt wird. Die zur Farbentwicklung erforderliche Zeit wird von 60 auf 5 min abgekürzt, indem nicht in stark salzsaurer, sondern in acetatgepufferter Lösung von pH 3,1 gearbeitet wird. — *Ausführung*. Man löst die Probe mit einem Germaniumgehalt bis zu 40 μ g in einem kleinen Überschuß einer geeigneten Säure oder Lauge. Bei Gegenwart von organischer Substanz wird eine nasse Veraschung durchgeführt. Anschließend fügt man 2 ml Schwefelsäure (1:1) hinzu und dampft die Lösung auf etwa 1,25 ml ein. Enthält die Probe bis zu 0,25 mg Antimon, gibt man 5 Tropfen Perchlorsäure hinzu (andernfalls 2 ml Schwefelsäure [1:1] und etwa 0,1 g Hydrazinsulfat) und setzt das Eindampfen bis auf ein Volumen von 0,75—1 ml fort. Falls sich nach dem Abkühlen ein Niederschlag von Eisen- oder Chromsulfat gebildet hat (unlösliche Sulfate von Blei, Barium oder Calcium brauchen nicht berücksichtigt zu werden), gibt man zum Eindampfrückstand 1 ml Wasser und erhitzt mit kleiner

¹ Analyt. Chemistry **25**, 971 (1953); vgl. diese Z. **142**, 385 (1954).

² Analyt. Chemistry **28**, 1264—1268 (1956). Polytechn. Inst. Brooklyn, N. Y.

³ Analyt. Chemistry **28**, 453 (1951); vgl. diese Z. **135**, 421 (1952).

⁴ Analyt. Chemistry **28**, 1273—1276 (1956). Bell Telephon Laboratories, Inc., Murray Hill, N. J. (USA).

⁵ Mikrochim. Acta **1954**, 263; vgl. diese Z. **144**, 362 (1955).

Flamme bis zum Auftreten weißer Schwefelsäurenebel. Falls erforderlich, wird das Verdünnen und Eindampfen wiederholt, bis sich der Niederschlag vollständig gelöst hat. Nach dem Abkühlen wird die Lösung mit 6 ml Wasser verdünnt, mit 19 ml 9 n Salzsäure in einen 60 ml-Scheidetrichter übergeführt und darin 1 min mit 20 ml Tetrachlorkohlenstoff geschüttelt. Die organische Phase wird in einen trockenen 60 ml-Scheidetrichter abgelassen, die wäßrige Schicht ein zweites Mal mit Tetrachlorkohlenstoff (2 ml, 10 sec) extrahiert. Man wäscht die vereinigten Extrakte 10 sec unter Schütteln mit 2 ml 9 n Salzsäure, läßt die organische Phase in einen trockenen Scheidetrichter ab und schüttelt sie 1 min kräftig mit genau 12,0 ml Wasser. Man verwirft nunmehr die organische Schicht und filtriert die wäßrige Phase, die das gesamte Ge enthält, durch ein kleines trockenes Filter in einen trockenen Kolben. 10 ml des Filtrats werden in einem 50 ml-Meßkolben mit 1,5 ml Schwefelsäure (1:1), 10 ml Natriumacetatpuffer pH 5,0 (900 g krist. Na-Acetat — 480 ml Eisessig in 2 Litern), 1 ml einer täglich frisch zu bereitenden 10%igen Lösung von Gummiarabicum und 10 ml Phenylfluoronlösung versetzt (0,0500 g werden in 50 ml Methanol und 1 ml 9 n Salzsäure gelöst und in einem trockenen 500 ml-Meßkolben mit Methanol zur Marke aufgefüllt). Nach jeder Reagenszugabe wird geschüttelt. Man läßt das Reaktionsgemisch 5 min stehen (ausgefallenes Natriumacetat löst sich beim darauffolgenden Ansäuern), füllt dann mit Salzsäure (1 — 9) zur Marke auf und mißt die Absorption bei 510 m μ gegen Wasser. Eine Blindwertbestimmung wird in der beschriebenen Weise durchgeführt. Zum Aufstellen der Eichkurve wird eine Stammlösung aus reinem GeO₂ in Natronlauge angesetzt, die im Milliliter 10 μ g Germanium enthält. Geeignete Volumina dieser Lösung werden im Scheidetrichter mit 2 ml Schwefelsäure (1:1) versetzt, mit Wasser auf 7 ml verdünnt und in der oben beschriebenen Weise weiterbehandelt.

K. MACHNER

Blei. Nach A. JENÍČKOVÁ, M. MALÁT und V. SUK¹ kann Blei komplexometrisch unter Verwendung von Pyrogallolrot (Pyrogallolsulfophthalein)² oder Brompyrogallolrot³ als Indicator auf etwa $\pm 0,2^\circ$ genau titriert werden. Die Titrationen werden in acetatgepufferter Lösung durchgeführt. Bei Anwendung des ersten Indicators arbeitet man in 0,1 m oder 0,05 m Lösung, wobei Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺ und Mg²⁺ nicht stören. Brompyrogallolrot ermöglicht auch die Titration mit 0,01 m Maßlösung, doch stören dann die Erdalkali-Ionen. — *Ausführung.* Man versetzt die schwach saure Bleilösung mit 1–2 g Natriumacetat, etwa 15 Tr. Indicatorlösung (0,05 g in 100 ml 50%igem Äthanol) und titriert mit Äthylendiamintetraacetatlösung bis zum Farbumschlag von Violett bis Blauviolett nach Hellrot. Mit Pyrogallolrot können 10–100 mg Pb, mit Brompyrogallolrot 2–150 mg Pb erfaßt werden. — *Zur Bleibestimmung in Legierungen,* die Ag, Cd, Fe, Sb enthalten können, löst man eine 0,4 bis 0,5 g Pb entsprechende Menge in konz. Salzsäure, raucht mit Schwefelsäure ab, verdünnt mit wenig Wasser und dekantiert vom ausgefallenen Bleisulfat ab. Der Niederschlag wird in möglichst wenig Ammoniumacetatlösung (350 ml 20%ige NH₃-Lösung + 200 ml Eisessig + 150 ml Wasser) gelöst, die Lösung wird auf 100 ml aufgefüllt. Die Titration erfolgt in 10 oder 20 ml-Abnahmen. Wenn wenig Sb zugegen ist, löst man die Probe unmittelbar in konz. Schwefelsäure, verdünnt auf 200 ml, gibt 2 g Weinsäure zu, erwärmt, filtriert nach dem Abkühlen und verfährt mit dem PbSO₄-Niederschlag weiter wie angegeben.

A. KURTENACKER

¹ Chem. Listy 50, 1113–1115 (1956) [Tschechisch]. Univ. Prag (ČSR).

² SUK, V., M. MALÁT und A. JENÍČKOVÁ: Chem. Listy 49, 1798 (1955); vgl. diese Z. 153, 225 (1956).

³ JENÍČKOVÁ, A., V. SUK und M. MALÁT: Chem. Listy 50, 760 (1956); vgl. diese Z. 155, 283 (1957).

Für die Bestimmung von Titan, auch in Gegenwart von Thorium, Zirkonium, Eisen(III), Seltenen Erden, Erdalkalien und Magnesium benutzen A. K. MAJUMDAR und S. BANERJEE¹ 5,6-Benzochinaldinsäure als Reagens². Das Titan wird vollständig bei p_H -Werten über 3 gefällt; Trennungen werden im Bereich p_H 3—5 ausgeführt; ein Zusatz von Ammoniumchlorid hält die Erdalkalien und Magnesium in Lösung. Bei der Trennung von Thorium, Zirkonium und Eisen(III) setzt man Äthylendiamintetraacetat (ÄDTA) hinzu, dessen Überschuß durch Zusatz von Magnesiumsalz gebunden wird. — *Bestimmung von Titan*. Die titanhaltige Lösung (entsprechend etwa 30 mg TiO_2) wird auf 250 ml verdünnt und mit geringem Überschuß an Reagenslösung (1% ige alkoholische Lösung von 5,6-Benzochinaldinsäure) versetzt. Nach dem Erhitzen bringt man die Lösung auf den gewünschten p_H -Wert mit 2 n Ammoniaklösung. Man läßt 20—30 min auf heißer Platte stehen, filtriert, wäscht mit heißer 1% iger Ammoniumnitratlösung, trocknet und verglüht zu TiO_2 . — *Trennung von Erdalkalien, Seltenen Erden und Magnesium*. Man versetzt die Lösung mit 5 g NH_4Cl und arbeitet wie eben beschrieben. Vor der Fällung stellt man mit Hilfe von Methylorange-Indigocarminmischindicator auf p_H 4 ein. — *Bestimmung in Gegenwart von Thorium, Zirkonium oder Eisen(III)*. Die saure Probelösung wird unter Einhaltung der Reihenfolge mit 10 g NH_4Cl , einigen Millilitern 10% iger ÄDTA-Lösung, einigen Millilitern Magnesiumsulfatlösung (10 g $MgSO_4 \cdot 7 H_2O$ in 100 ml), genügend Reagenslösung und einigen Tropfen Mischindicator versetzt und auf 250 ml verdünnt. Nach dem Aufkochen neutralisiert man mit 2 n Ammoniaklösung bis der Indicator gerade nach Grün umschlägt, läßt 15 min heiß stehen, filtriert, wäscht und verglüht wie beschrieben. Die Menge an zuzusetzender ÄDTA-Lösung richtet sich nach der Menge an außerdem vorhandenen Elementen, ebenso bemißt man den Zusatz an Magnesiumsulfatlösung nach dem Überschuß an ÄDTA. Zu große Mengen an Magnesiumsalzlösung sollen vermieden werden. Von Aluminium kann so nicht getrennt werden. Die Ergebnisse weichen um $\pm 0,1$ — $0,2$ mg auf 27,5 mg TiO_2 vom theoretischen Wert ab.

BARBARA GRÜTTNER

Zirkonium. Zur *amperometrischen Bestimmung von Zirkonium* verwenden R. F. WILSON und T. RHODES³ folgendes Verfahren: Die Probe (4 bis $50 \cdot 10^{-6}$ Mol als Chlorid) wird mit 4 ml 0,2% iger Gelatinelösung, 5 ml Pufferlösung (2 m Natriumacetat + 2 m Essigsäure) und 5 ml 25% iger KCl-Lösung vermischt auf 100 ml aufgefüllt. 20 ml dieser Lösung werden mit Stickstoff von Sauerstoff befreit (15 min) und an der Tropfелеktrode bei $-0,4$ V gegen die gesättigte Kalomelektrode mit 1-Nitroso-2-naphthollösung amperometriert⁴. Der Analysenfehler liegt bei $\pm 0,4\%$, sofern die Lösung frei ist von Ni, Cu, Co, Fe und Pd. Vergleichbare Mengen Ti, Al, Ca, Zn, Cr, Mg oder Au, sowie Sulfat, Nitrat oder Fluorid stören die Analyse nicht.

K. CRUSE

J. S. FRITZ und M. JOHNSON⁵ beschreiben eine *komplexometrische Methode der Zirkoniumbestimmung*. Man versetzt in saurer Lösung mit einem Überschuß an eingestellter Äthylendiamintetraacetatlösung (ÄDTA-Lösung) und titriert mit Wismut-

¹ Anal. chim. Acta (Amsterdam) **14**, 427—429 (1956). Coll. of Engng. and Techn., Bengal, Calcutta (Indien).

² MAJUMDAR, A. K., u. Mitarb.: vgl. diese Z. **153**, 206 (1956), wo auch frühere Literatur angegeben ist.

³ Analyt. Chemistry **28**, 1199—1200 (1956). Southern Univ., Houston, Tex. (USA).

⁴ Vgl. R. F. WILSON and H. G. LOVELADY: Analyt. Chemistry **27**, 1231 (1955); vgl. diese Z. **150**, 372 (1956).

⁵ Analyt. Chemistry **27**, 1653—1655 (1955). State College, Ames, Iowa (USA).

nitratlösung unter Verwendung von *Thioharnstoff als Indicator* zurück¹. Die Bestimmung ist neben SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, SCN^- und Tartrat möglich. Nur Fluorionen stören, können aber leicht durch Abrauchen mit Perchlor- oder Schwefelsäure entfernt werden. Etwa vorhandenes Hafnium wird mititriert. Sind Niob oder Tantal zugegen, dann löst man die Probe in Flußsäure oder in Flußsäure-Salpetersäuremischung, dampft mit Schwefelsäure bis zum Nebeln ein, gibt nach dem Abkühlen konz. Ammoniumtartratlösung zu und verfährt wie üblich weiter. Bei Anwesenheit von kleinen Mengen Zinn bringt man den pH -Wert auf 0,5 und titriert die Summe der Äquivalente Zinn plus Zirkonium. Sind Thorium und Titan in der Probe vorhanden, so fügt man nach der Komplexonzugabe 3 g Ammoniumsulfat zu und titriert bei pH 2. Große Mengen von Eisen stören. — *Ausführung*. Die 13–36 mg Zirkonium enthaltende Probe verdünnt man auf 100 mg, fügt 10 ml 0,05 m ÄDTA-Lösung zu, bringt den pH -Wert mit Perchlorsäure oder Ammoniak auf 2, versetzt mit 1,3 g Thioharnstoff und titriert mit 0,05 m Wismutnitratlösung auf Gelbfärbung. Falls die Maßlösung zu sauer ist, muß während der Titration wieder auf pH 2 eingestellt werden. Bei Sulfat- oder Phosphatgehalt der Probe fügt man nach dem ÄDTA-Zusatz 10 ml 10%ige Ammoniumtartratlösung zu und kocht 5 min lang.

K. BRODERSEN

V. M. VLADIMIROVA² bestimmt Zirkonium ebenfalls *komplexometrisch* durch Zugabe eines Überschusses an ÄDTA-Lösung und amperometrische Rücktitration des unverbrauchten Restes mit Wismutnitratlösung. Das Titrationsende wird aber im Gegensatz zu J. S. FRITZ und M. JOHNSON³ *amperometrisch* festgestellt. Zweiwertige Elemente (die in der sauren Lösung keine beständigen Komplexonate geben) stören im allgemeinen nicht. Durch die Gegenwart der dem Zr etwa entsprechenden Mengen Ti, Nb, Ta, Cr und Cu wird die Zr-Bestimmung nicht beeinträchtigt, ebenso sind kleine Fe-Mengen zulässig. Sulfat stört nicht. Der Bestimmungsfehler beträgt 1% (relativ). Die Zr-Proben (Nitrat oder Chlorid) werden in 3 n Salzsäure gelöst (unbedingt 5–10 min kochen, damit durch Hydrolyse die mit Komplexon reagierenden ZrO_2^{2+} -Ionen entstehen). Zur Herstellung der Wismutmaßlösung löst man Bi-Metall in geringem Überschuß an HNO_3 , der Titer dieser Lösung wird mit Komplexonlösung gestellt, deren Titer wiederum mit Zinkacetat und Eriochromschwarz T bestimmt wird. — *Ausführung*. Die Zirkoniumlösung wird mit einem Überschuß an ÄDTA-Lösung versetzt, auf 40–45 ml verdünnt, mit 1 g Ammoniumacetat und (zur Vermeidung der Hydrolyse des Wismuts) mit 2 g Weinsäure versetzt. Man neutralisiert mit NH_3 gegen Tropäolin 00 als Indicator bis zur rosagelben Farbe ($\text{pH} \sim 2$), verdünnt auf 50 ml (bei 5 mg Zr wird im Volum 30 ml titriert) und titriert mit der 0,02 m $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung bei einer äußeren Spannung von $-0,3$ V. Der Endpunkt wird durch ein steiles Ansteigen des Stromes angezeigt (pH dann 1,7–1,8)..

A. v. WILPERT

G. W. C. MILNER und G. A. BARNETT⁴ geben eine *komplexometrische Methode* zur Bestimmung von Zirkonium in fluoridhaltigen Lösungen an. Man fällt zunächst als Bariumfluorozirkonat, löst die Fällung in einer Mischung aus Salpeter- und Borsäure, fällt als Hydroxyd, löst in Salzsäure, entfernt die Fluorionen durch Abrauchen mit Perchlorsäure, versetzt mit Komplexonüberschuß und titriert mit eingestellter Eisen(III)-lösung bei pH 2,3 und Kaliumbenzohydroxamat als Indicator zurück. Zur

¹ Siehe auch FRITZ, J. S., and M. O. FULDA: *Analyt. Chemistry* **26**, 1206 (1954); vgl. diese Z. **147**, 120 (1955).

² Zavodskaja Laborat. **22**, 529–532 (1956) [Russisch].

³ *Anal. Chemistry* **27**, 1653 (1955); Vgl. das vorstehende Referat.

⁴ *Anal. chim. Acta* (Amsterdam) **14**, 414–422 (1956). *Atom. Energ. Est.*, Harwell, Didcot (England).

Endpunktserkennung verwenden die Verf. ein Photometer¹. Mit dieser Methode kann Zirkonium neben Uran, Titan, Niob, Tantal, Molybdän, Wolfram, Blei, Eisen, Kupfer und Zinn bestimmt werden. Bi und Al müssen abwesend sein. — Das Analysenverfahren ist vor allem zur Untersuchung von ternären Legierungen bestimmt, die außer Zr und U noch Ti, Nb oder Mo enthalten. — *Ausführung.* Etwa 1 g der Legierung wird in 20 ml warmer Salpetersäure (1:1) und einigen Tropfen Flußsäure gelöst, auf 2 ml eingedampft und falls UF_4 ausfällt, mit etwas Perchlorsäure auf 2 ml abgedampft. Die Lösung wird in ein 60 ml-Zentrifugenrohr aus durchsichtigem Kunststoff übergeführt, mit 10 ml 5%iger Bariumnitratlösung und 2 ml 40%iger Flußsäure versetzt und nach 10 min zentrifugiert. Die überstehende Flüssigkeit wird durch ein Polyäthylenrohr abgesaugt, die Fällung mit Wasser gewaschen und nochmals mit 10 ml Waschlösung zentrifugiert. Die Waschlösung enthält 1% $Ba(NO_3)_2$, 2% Flußsäure, 10% Salpetersäure und Zirkoniumnitratlösung mit einigen Milligrammen Zr. Nach Absitzen des Bariumfluorozirkonats wird die Lösung filtriert. Anschließend löst man den von der überstehenden Lösung befreiten Niederschlag in 2–3 ml gesättigter Borsäurelösung und 10 ml heißer 20%iger Salpetersäure, fällt wie oben das Bariumfluorozirkonat, wiederholt die Zentrifugierungen und Waschungen, löst wie oben, verdünnt auf 30 ml und fällt mit Ammoniak das Zirkoniumhydroxyd. Man löst den abfiltrierten Niederschlag nach Waschen mit 10–15 ml heißer 2%iger Ammoniumchloridlösung in 10 ml heißer Salzsäure (1:1), dampft mit 20 ml 60%iger Perchlorsäure solange ein, daß 10 min lang Nebel entstehen und wiederholt den Prozeß der Abtrennung der Fluorionen. Man dampft die perchlorsaure Lösung auf 2–3 ml ein, verdünnt mit 25–50 ml Wasser, versetzt mit einem Überschuß eingestellter 0,1 m Äthylendiamintetraacetatlösung, verdünnt auf 300 ml, bringt auf pH 2,3, fügt 1 ml 2%iger Benzohydroxamatlösung zu und titriert mit eingestellter Eisen(III)-lösung zurück. Während der Titration soll der pH -Wert mit einer Glaselektrode kontrolliert und wenn nötig auf pH 2,3 korrigiert werden.

Zur Abtrennung des Zirkonium-95 von Spaltprodukten (nicht aber von Hafnium, das nicht zu Spaltprodukten gehört) hat F. L. MOORE² die *Extraktionsmethode mit 2-Theonyltrifluoroaceton in Xylol*³ verwendet. Der Verf. extrahiert aus 2 m salz-, salpeter- oder oxalsäuren Lösungen in 0,5 m Lösungen des Komplexbildners in Xylol. Es lassen sich abtrennen: die Alkalien, die Erdalkalien, die Seltenen Erden der Oxydationsstufe drei, Zinn(II), Nickel, Kobalt(II), Chrom(III), Uranyl, Thorium(IV), Eisen(II), Aluminium, Wismut(III) und Niob(V). Die Extraktionsmethode benötigt nur 10 min Zeit für 1 Trennung. K. BRODERSEN

Thorium. S. K. DATTA⁴ beschreibt in Fortführung seiner Versuche über die Zirkoniumbestimmung⁵ auch die Bestimmung des Thoriums mit 1-Hydroxy-2-naphthoesäure (I), 1-Hydroxy-4-brom-2-naphthoesäure (II) bzw. 2-Hydroxy-4-nitro-2-naphthoesäure (III). Von den 3 Fällungsreagentien ist die Bromverbindung II am besten geeignet. Quantitative Fällungen werden in folgenden pH -Bereichen erhalten: mit I bei pH 4,2 bis 5,2, mit II bei pH 3,6 bis 5,2, mit III bei pH 3,9 bis 5,2. Die Niederschläge, deren Zusammensetzung nicht sichergestellt ist (mögliche Formeln vgl. Original), haben folgende Farben: I weiß, II orange, III gelb. Abscheidung und Bestimmung geschehen wie bei Zirkonium⁵. Die Verfahren gestatten

¹ MILNER, G. W. C., and J. W. EDWARDS: *Analyst* **80**, 879 (1955); vgl. diese *Z.* **152**, 285 (1956).

² *Analyt. Chemistry* **28**, 997–1001 (1956). Nat. Lab. Oak Ridge, Tenn. (USA).

³ CONNICK, R. E., and W. H. McVEY: *J. Amer. chem. Soc.* **71**, 3182 (1949).

⁴ *J. Indian chem. Soc.* **33**, 394–398 (1956). Govern. Coll., Darjeeling (Indien).

⁵ DATTA, S. K.: *J. Indian chem. Soc.* **33**, 257 (1956); vgl. diese *Z.* **154**, 361 (1957).

die Trennung des Thoriums von den Ceriterden bis zu den Verhältnissen ThO_2 : Erdoxyd = 1:10 (I), 1:16 (II) bzw. 1:14 (III). Die geringe, bei der ersten Fällung verbleibende Verunreinigung des Thoriumoxyds wird durch eine zweite Fällung beseitigt. Von Ca, Ba, Sr, Zn, Mg, Al, Cr, Mn, Ti kann man durch einfache, von Co, Ni durch doppelte Fällung quantitativ trennen. Für die Trennung von Uran durch doppelte Fällung gelten die Grenzverhältnisse Th:U = 1:6 (I), 1:15 (II), 1:20 (III). Die Verfahren eignen sich auch zur *Th-Bestimmung im Monazitsand*.

A. KURTENACKER

Die maßanalytische Bestimmung von Hydrazin mit alkalischer Permanganatlösung wird von I. M. ISSA und R. M. ISSA¹ in Gegenwart von Barium-Ionen oder Tellursäure durchgeführt. Hydrazin reduziert Permanganat zu MnO_2 , sind jedoch Barium-Ionen im Reaktionsmedium zugegen, wird die Reduktion im Manganatstadium aufgehalten. Hydrazin selbst wird zu Stickstoff oxydiert. — *Arbeitsweise*. Unter ständigem Rühren wird zu einem gemessenen Überschuß eingestellter Permanganatlösung in Anwesenheit von Barium-Ionen und 0,75–1 n Natronlauge (oder Tellursäure und 1 n Natronlauge) die Hydrazinlösung langsam hinzugefügt. Das überschüssige Permanganat wird mit Thallium(I)-maßlösung zurücktitriert. Das beschriebene Verfahren läßt sich gut zur Bestimmung kleiner Mengen Hydrazin (bis zu 0,182 mg herab) anwenden. Nach den mitgeteilten Analysenzahlen beträgt die Genauigkeit der Methode einige Zehntel Prozente.

In einer weiteren Mitteilung empfehlen I. M. ISSA und R. M. ISSA² die Rücktitration des überschüssigen Permanganats in saurem Medium mit Eisen(II)-maßlösung. Bei der Hydrazinoxidation in der alkalischen Lösung wird an Stelle von Barium-Ionen Tellursäure verwendet, um einen glatten Reaktionsverlauf zu erhalten (Tellursäure löst das ausgefällte Mangandioxyd und verhindert dadurch die katalytische Zersetzung von Permanganat). — *Ausführung*. Man versetzt 25 ml 0,1 n KMnO_4 -Lösung mit 0,2 g Tellursäure und so viel 5 n Natronlauge, daß die Endlösung 0,1 n bis 1 n an NaOH ist. Hierauf fügt man 3–10 ml der Hydrazinlösung zu, läßt 3–5 min stehen und gießt dann in eine eisgekühlte Lösung von Eisen(II)-ammoniumsulfat, die 4 n schwefelsauer ist. Nach Zugabe von Phosphorsäure wird mit 0,1 n KMnO_4 -Lösung zu Ende titriert.

K. MACHNER

Nitrit. *Der qualitative Nachweis von Nitrit mittels der papyrographischen Arbeitsweise* wird von K. TÄUFEL und R. SERZISKO³ mit Hilfe des alkalischen Lösungsmittelgemisches von F. A. POLLARD u. Mitarb.⁴ und α -Naphthylamin (ohne Sulfanilsäure) als Sprühreagens durchgeführt. 5 μg Nitrit sind noch nachweisbar. Der Ausbau des Verfahrens zu einer mikroanalytischen Schnellmethode auf halbquantitativer Grundlage ist im Gange. — *Arbeitsweise*. Auf Filterpapier Schl. & Sch. 2043 a (3 cm breit, 30 bis 35 cm lang) werden 2,5 cm vom Rand entfernt 15–20 mal je 0,005 ml der Untersuchungslösung aufgetragen. Nach kurzem Trocknen an der Luft entwickelt man das Chromatogramm in absteigender Arbeitsweise mit n-Butanol/Pyridin/1,5 n Ammoniak (40:20:40) während 12–16 Std. Danach trocknet man 15–20 min in bewegter Luft (Abzug, nicht erwärmen) und besprüht mit einem Reagens aus α -Naphthylamin. Zu dessen Darstellung löst man 0,25 g α -Naphthylamin in 99 ml Aceton oder n-Butanol und versetzt mit 1 ml 4 n Schwefelsäure oder 1 ml Eisessig und schüttelt intensiv. Bei Aufbewahrung in einer braunen Flasche ist das Reagens etwa 14 Tage haltbar. Die größte Empfind-

¹ Anal. chim. Acta (Amsterd.) **14**, 578–582 (1956). Cairo Univ., Giza (Ägypten).

² Chemist-Analyst **45**, 40–41 (1956).

³ Ernährungsforschung **1**, 149–151 (1956).

⁴ J. chem. Soc. (London) **1951**, 470; vgl. diese Z. **136**, 279 (1952).

lichkeit wird mit der Kombination Aceton-Schwefelsäure erreicht. 5–10 min nach dem Besprühen erscheinen die Nitritflecke bei Verwendung von Eisessig in roter, bei Verwendung von Schwefelsäure in violettblauer Färbung. — *Anwendung auf Pökelfleisch.* 80 g gut gewaschenes und mit Hilfe eines Wolfs zerkleinertes Fleisch werden mit 80 ml Wasser und 1 ml 25%iger Sodalösung versetzt, nach 1,5 Std Stehen kräftig geschüttelt, auf 200 ml aufgefüllt und filtriert. 50 ml des Filtrats versetzt man zur Entweißung tropfenweise mit 25 ml Eisenoxychloridlösung (DAB 6), füllt auf 100 ml auf und filtriert. Dieses Filtrat wird zum chromatographischen Nachweis verwendet.

HILDEGARD PLUSKAL

I. MARXOVÁ und J. ZÝKA¹ empfehlen zur *Nitritbestimmung* die *Reaktion mit Hydraziniumsulfat* in salzsaurer Lösung, die bereits zur Hydrazinbestimmung Anwendung gefunden hat². Läßt man die Nitritlösung zu der Hydrazinlösung in 10%iger Salzsäure fließen, so werden bis zu dem potentiometrisch festgestellten Äquivalenzpunkt auf 1 Mol Hydrazin genau 2 Mole Nitrit verbraucht. Die umgekehrte Titration liefert wegen der Zersetzung des Nitrits in saurem Medium ungenaue Resultate. Kaliumbromid, Papaverin, Theophyllin, Theobromin, Coffein, Barbitol, Phenobarbital, Na-Salicylat, Na-Benzozat und Extr. Belladonae stören die Nitritbestimmung nicht. — *Ausführung.* Man löst soviel von der zu untersuchenden Probe in Wasser, daß nach dem Auffüllen auf 100 ml eine etwa 0,01 m Nitritlösung entsteht. Enthält die Probe wasserunlösliche Stoffe, so filtriert man nach dem Durchrühren, wäscht den Niederschlag aus und füllt das Filtrat auf. In das Titrationsgefäß kommen 3 bis 5 ml 0,005 m Hydraziniumsulfatlösung und soviel Salzsäure, daß in dem Titrationsvolumen von 30 ml etwa 10% HCl enthalten sind. Bei der folgenden potentiometrischen Titration mit der Nitritlösung bleibt das Potential fast auf dem gleichen Wert, bis es sich im Äquivalenzpunkt mit einem Tropfen Nitritlösung sprunghaft (um fast 300 mV) ändert. 1 ml 0,1 m $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ -Lösung entspricht 0,0138 g $NaNO_2$. Die Hydraziniumsulfatlösung wird durch Einwägen der berechneten Menge $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ hergestellt. Eine Titerstellung ist nicht notwendig.

A. KURTENACKER

Nachweis und Bestimmung von Phosphorwasserstoff. Nach V. VAŠÁK³ reagiert Phosphorwasserstoff mit *Silberdiäthylthiocarbaminat* in *Pyridinlösung* unter Bildung einer orangegelben oder bei höheren Phosphorwasserstoffkonzentrationen dunkelroten Färbung. Da das Reagens bereits gelb gefärbt ist, ist die durch kleine PH_3 -Mengen bewirkte Farbvertiefung schwer zu erkennen. Ein ähnliches Verhalten gegenüber dem Reagens zeigen Arsen- oder Antimonwasserstoff⁴, doch ist besonders die mit AsH_3 erhaltene Färbung viel tiefer (rotviolett) und daher zum Nachweis und zur Bestimmung besser geeignet. — Die vollkommen farblose *Pyridinlösung des Silbersalzes von 2-Mercaptobenzimidazol* gibt mit Phosphorwasserstoff eine intensiv orangegelbe bis rotbraune, sehr beständige Farbe. Diese Reaktion ist sehr empfindlich. 0,5 μg PH_3 sind in 1 ml Reagenlösung an der Gelbfärbung deutlich zu erkennen. Zum Nachweis von Phosphorwasserstoff in einem Gasgemisch leitet man das Gas durch ein Absorptionsgefäß, das mit 3–10 ml 0,5%iger Lösung des Reagens in destilliertem Pyridin beschickt ist. Etwa vorhandener Schwefelwasserstoff wird in einem vorgeschalteten Rohr in mit Bleiacetat imprägnierter

¹ Českoslov. Farmac. 5, 218–221 (1956) [Tschechisch]. (Mit engl. u. dtsh. Zus.fass.) Univ. Prag.

² VULTERIN, J., u. J. ZÝKA: Chem. Listy 50, 364 (1956); vgl. diese Z. 154, 53 (1957).

³ Chem. Listy 50, 1116–1119 (1956) [Tschechisch]. Inst. f. Arbeitshygiene u. Berufskrankh. Prag.

⁴ VAŠÁK, V., and V. ŠEDIVÉČ: Chem. Listy 46, 341 (1952); vgl. diese Z. 139, 218 (1953).

Watte zurückgehalten. Man kann auf diese Art *Phosphorwasserstoff in Acetylen* (das nicht reagiert) nachweisen. Außerdem ermöglicht die Reaktion auch den *Nachweis von gelbem Phosphor oder von niederen Phosphorsäuren*, auf die man in bekannter Art Zink und Säure einwirken läßt und das entwickelte Gas prüft. Lösungen von *gelbem Phosphor* in Aceton oder Benzol geben mit dem Reagens unmittelbar positive Reaktion, wahrscheinlich infolge Disproportionierung des Phosphors zu Phosphorwasserstoff und Hypophosphit. Die Reaktionen eignen sich auch zu quantitativen colorimetrischen Bestimmungen. A. KURTENACKER

Phosphat. CH. H. LUECK und D. F. BOLTZ¹ haben die Phosphatbestimmung als Molybdblau nach I. BERENBLUM und E. CHAIN² erneut in bezug auf die Anwendung zur *Phosphorbestimmung im Stahl und in Wasserproben* untersucht. Das Verfahren beruht auf der Extraktion der gelben Phosphormolybdänsäure mit Isobutylalkohol und darauf folgender Reduktion mit Zinn(II)-chlorid. Das Absorptionsspektrum des blauen Reduktionsproduktes in Isobutylalkohol unterscheidet sich von dem in wäßrigen Lösungen. Die Verf. finden in der alkoholischen Lösung Absorptionsmaxima bei 625 und 725 m μ . Für 0,1–1,3 mg Phosphor im Liter folgt das System dem BEERschen Gesetz, wenn man in 1 cm-Zellen bei 725 m μ mißt. Von As⁵⁺, J⁻ und SCN⁻ dürfen ohne zu stören höchstens 60 mg Liter, von Sn⁴⁺ 40, von Si⁴⁺ 30, von Hg₂²⁺ 20 und Hg²⁺ 300 mg Liter vorhanden sein. As⁵⁺, Ce⁴⁺, Ge⁴⁺, Au³⁺, S₂O₈²⁻, SCN⁻, Sn²⁺, WO₄²⁻, V⁵⁺ müssen abwesend sein. As und Ge werden als Bromide verflüchtigt. — *Ausführung.* Die zu untersuchende Probe soll 0,01 bis 0,06 mg P als Orthophosphat enthalten. Man versetzt sie mit 5 ml 72%iger Perchlorsäure, dampft, falls HNO₃ oder HBr zugegen sind, bis zum Rauchen ein, verdünnt auf etwa 45 ml und fügt 5 ml 10%ige Na₂MoO₄ · 2H₂O-Lösung zu. Nach mehrminütigem Stehen schüttelt man 1 min lang mit 40 ml Isobutanol, entfernt die wäßrige Phase und wäscht die alkoholische durch 2 maliges Ausschütteln mit je 25 ml Wasser. Hierauf fügt man 25 ml SnCl₂-Lösung (2,38 g SnCl₂ · 2H₂O — 170 ml konz. Salzsäure im Liter) zu, schüttelt 15 sec, füllt die organische Phase in einem 50 ml-Meßkolben mit Isobutanol zur Marke auf und mißt bei 725 m μ . Die Eichkurve wird mit Standardphosphatlösungen unter den gleichen Bedingungen gewonnen. — *Phosphatbestimmung im Stahl.* Man löst die Stahlprobe (0,01–0,06 mg P entsprechend) in 3 ml Salpeter- + 5 ml Salzsäure, raucht mit 6 ml Perchlorsäure bis zum Entweichen von dichten HClO₄-Dämpfen ab, gibt 5 ml 35%ige NaBr-Lösung für je 15 mg As zu, erhitzt bis zum Verschwinden der dunkelbraunen Eisen(III)-bromidfarbe, verdünnt nach dem Abkühlen mit etwa 40 ml Wasser und verfährt weiter wie oben angegeben. K. BRODERSEN

Nach G. V. ZAVAROV, G. A. ŽITAREV und N. T. KARABAXOV³ kann Phosphatlon bestimmt werden, indem man in ammoniakalischer, NH₄Cl-haltiger Lösung mit einem Überschuß an titrierter MgCl₂-Lösung (145 g MgCl₂ · 6H₂O im Liter) versetzt und den Mg-Überschuß mit äquimolekularer Phosphatlösung (252 g Na₂HPO₄ · 12H₂O — 68 ml konz. Salzsäure im Liter, unter Verwendung von Eriochromschwarz T als Indicator turnektitriert. Der Titer der Mg-Lösung ist mit getrocknetem K-Monophosphat oder bekannter Phosphatlösung zu stellen. — *Ausführung.* Man löst die Probe (0,25–1,5 g P₂O₅) in wenig Wasser, versetzt mit 20 ml eines Gemisches gleicher Volumina 25%iger NH₃ und gesättigter NH₄Cl-Lösung, verdünnt mit Wasser auf 250 ml und setzt 4–10 Tr. Indicatorlösung (0,1 g

¹ Analyt. Chemistry **28**, 1168–1171 (1956), Wayne State Univ., Detroit, Mich.

² Biochemic. J. **32**, 286, 295 (1938); vgl. diese Z. **124**, 60 (1942); **134**, 148 (1951/52).

³ Zavodskaja Laborat. **22**, 650–652 (1956) [Russisch], Chem. Fabr. Kalinin, Tschernomoretzensk.

Eriochromschwarz T in 10 ml 10% igem Ammoniak, frisch bereitete) bis zur kräftigen Blau- oder Lilafärbung zu. Man fügt nun portionsweise $MgCl_2$ -Lösung zu, bis beim starken Schütteln keine Blaufärbung mehr entsteht, gibt zur rosa Lösung noch 0,5—1 ml $MgCl_2$ -Lösung und titriert den Überschuß tropfenweise mit Phosphatlösung bis zum Beginn der Blaufärbung zurück. Die besten Übereinstimmungen ergeben Lösungen gleichen Volums mit gleichem Gehalt an NH_3-NH_4Cl -Gemisch. Die Anwendung des Verfahrens beschränkt sich auf Alkaliphosphate und Phosphorsäurelösungen. Zusätze von Soda, Alkalichloriden, -nitraten, -sulfaten (gleichnamige Ionen) bewirken gewisse Abweichungen (-1.4 bis -2.0%), viel Na_2SiF_6 verursacht bis 5% Fehler. Eine Bestimmung dauert 15—20 min. A. V. WILPERT

E. KARL-KROUPA¹ hat die *Methode der papierchromatographischen Analyse von Phosphatgemischen* nach J.-P. EBEL² (aufsteigende Technik) weiter verbessert und dessen halbquantitative Analyse zu einer quantitativen Differentialanalyse ausgebaut. Die Verfasserin wendet neben der normalen eindimensionalen und der zweidimensionalen Chromatographie (vgl. ²) eine besondere Zweirichtungs-Chromatographie an, die darin besteht, daß das Papier nach dem 1. Durchlauf um 180° gedreht wird, und daß das zweite (saure) Lösungsmittel in entgegengesetzter Richtung zum ersten (ammoniakalischen) durchläuft. Das ermöglicht es, Mono-, Ortho-, Di-, Tri-, Trimeta- und Tetrameta- und hochkondensiertes Phosphat voneinander zu trennen, während bei der eindimensionalen Chromatographie mit saurem Lösungsmittel sich die (ringförmigen) Metaphosphate nicht von den Polyphosphaten absondern (bei kurzzeitigem Chromatographieren, das den Vorteil geringer Hydrolyse hat, werden Tri- und Trimetaphosphat nicht getrennt) und mit ammoniakalischem Lösungsmittel Pyro- und Triphosphat nicht getrennt werden. Vor der zweidimensionalen hat diese Technik den Vorteil, daß auf dem Papierbogen die zu analysierende Substanz nicht nur in einem Punkt (Fassungsvermögen eines Flecks: 10 µg Gesamt-P) aufgebracht werden muß, sondern in einer Punktreihe, so daß wesentlich größere Substanzmengen eingesetzt werden können, was die Genauigkeit der Bestimmung bedeutend erhöht. Eine weitere Präzisierung der Methode erfolgt durch Korrekturen, die die Hydrolyse der kondensierten Phosphate während des Chromatographierens berücksichtigen. — Es werden Spezialvorschriften für die Bestimmung von Handels-Alkalitriphosphat, Reinigungsmitteln (ohne jede Vorbereitung der Probe) und Oberflächenwasser gegeben. Die Fehlergrenze liegt, bezogen auf $Ges.-P_2O_5 = 100\%$, in den beiden erstgenannten Fällen unter 1% (absolut). Wegen der sehr ausführlichen Arbeitsvorschriften und sonstiger Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. Die Methode ist für Reineanalysen in Kontrollaboratorien sehr zu empfehlen. W. DEWALD

E. COLLARD³ hat Versuche über die *Einwirkung von Ammoniak auf Eisen(III)-phosphat* angestellt, um die Tatsache aufzuklären, daß beim Auflösen von Ammoniumphosphomolybdat etwa mitgefälltes Eisen mit dem Niederschlag in Ammoniak in Lösung geht und bei der folgenden Fällung von Magnesiumammoniumphosphat stört. Verf. stellt fest, daß besonders die 1:3 verdünnte Ammoniaklösung (die bei der Phosphatbestimmung vorzugsweise benutzt wird), ein beträchtliches Lösevermögen für das Eisenphosphat besitzt. Beim Eindampfen der Lösung hinterbleibt ein NH_3 -haltiger Rückstand, den der Verf. als Ammin des Eisen(III)-phosphates ansieht. Er vermutet also, daß sich beim Lösen eine ähnliche Komplexbildung vollzieht wie bei Cu, Ag usw. A. KURTENACKER

¹ Analyt. Chemistry 28, 1091—1097 (1956). Monsanto Chem. Co., Dayton, Ohio.

² Mikrochim. Acta 1954, 679; vgl. diese Z. 149, 278 (1956).

³ Chim. analytique 38, 291 (1956). Fac. Pharm., Strasbourg (Frankreich).

Antimon. I. M. ISSA und I. M. EL SHERIF¹ berichten über die maßanalytische Bestimmung von Antimon(III) mit alkalischer Permanganatlösung. Bei der direkten Titration alkalischer Antimon(III)-Lösung mit Permanganatlösung erhält man gute Resultate, wenn in Anwesenheit von Tellursäure gearbeitet und die Alkalikonzentration unter 0,5n gehalten wird. Liegt die Alkalikonzentration höher, so werden die Titrationsendpunkte zu früh erreicht (ausgenommen bei Anwesenheit von Weinsäure). Bei Abwesenheit von Tellursäure und Alkalikonzentrationen oberhalb 0,5n führt die Reduktion von Permanganat zu Mn_2O_3 . Die Reduktion wird auch in Gegenwart von Ba-Ionen nicht im Manganat-Stadium aufgehalten. Zur genauen Bestimmung wird die Oxydation mit einem Permanganatüberschuß nach folgender *Arbeitsweise* empfohlen: Man fügt die Antimon(III)-Lösung tropfenweise unter ständigem Rühren zu einem gemessenen Überschuß eingestellter Permanganatlösung in Gegenwart von Tellursäure und 1—2n Natronlauge. Das überschüssige Permanganat wird mit Thallium(I)-maßlösung zurücktitriert. Unter diesen Titrationsbedingungen führt die Reduktion des Permanganats zu vierwertigem Mangan². Nach den mitgeteilten Analysenzahlen betragen die Fehler der Methode (es wurden Antimonmengen zwischen 0,67 und 13 mg bestimmt) maximal 0,55%.

K. MACHNER

Über den Nachweis und die Trennung der verschiedenen Wertigkeitsstufen von Vanadium und Kobalt mit Hilfe der Papierchromatographie berichtet H. M. STEVENS³. Die Untersuchungen beziehen sich auf 5-, 4-, 3- und 2-wertiges Vanadium sowie auf 3- und 2-wertiges Kobalt (Co^{III} in Form des HCO_3 -Komplexes). Die Herstellung der einzelnen Wertigkeitsstufen wird beschrieben. Zur *Gehaltsbestimmung der Vanadium(V)-Lösungen* dient eine Abänderung des Oxinverfahrens von N. A. TALVITIE⁴. [Man versetzt 0,1—0,7 ml der VV-Lösung mit 1 ml 2n Salzsäure, schüttelt mit 50 ml 1%iger Oxinlösung in $CHCl_3$ aus und mißt die Extinktion der organischen Phase mit Grünfilter (Ilford Nr. 604). Die niederen Wertigkeitsstufen von Vanadium werden durch Abrauchen mit einem Gemisch von Salpeter-, Schwefel- und Perchlorsäure (20:2:5) in VV übergeführt]. — Man kann VIII und VII von den höheren Wertigkeitsstufen auf Grund ihrer Reduktionswirkungen unterscheiden. [Reduktion von Molybdat zu Molybdänblau, von Nitrat zu salpetriger Säure (LOSVAY-Reaktion), von $CuCl_2$ - bzw. $HgCl_2$ -Lösung durch VIII zu Cu_2Cl_2 bzw. Hg_2Cl_2 , durch VII zu Cu bzw. Hg]. — Die papierchromatographischen Trennungen geschehen absteigend auf säuregewaschenem Whatman Nr. 1-Papier. Bei Vanadium kommen nur die Trennungen VV—IV und IV—VIII in Betracht, da Vanadiumverbindungen, die sich um mehr als eine Wertigkeitsstufe unterscheiden, miteinander reagieren und VII zu unbeständig ist. — VV—IV-Trennung. Geeignete Lösungsmittel sind: a) Äthanol (Ät)-Essigsäure (Es)-20%ige Natriumacetatlösung (20 Ac) (50:20:30); R_f -Werte (VV 0,50, IV 0,80); b) Aceton (An)-Äther-Es-20 Ac (84:42:25:50); R_f (0,40, 0,70). — IV—VIII-Trennung. c) Ät-Es-40 Ac (50:5:10); R_f (0,68, 0,97); d) An-Es-40 Ac (50:10:5); R_f (0,64, 0,97). Zur Sichtbarmachung der Flecken taucht man die Chromatogramme in eine ätherische Oxinlösung und trocknet an der Luft. Man erhält folgende Farbflecken: VV schwarz, IV gelbbraun, VIII rostfarben (die beiden letzten allmählich schwarz werdend). Die quantitative Auswertung der Chromatogramme gibt keine zufriedenstellenden Werte. — Die Trennung von Co^{II} und Co^{III} gelingt mit einer Lösung von 1,5 g

¹ Anal. chim. Acta (Amsterdam) **15**, 4—11 (1956). Cairo Univ. Giza (Ägypten).

² ISSA, I. M., und R. M. ISSA: Anal. chim. Acta **13**, 323 (1955); vgl. diese Z. **152**, 284 (1956).

³ Anal. chim. Acta (Amsterdam) **15**, 51—57 (1956). Horticultural Research Station, Long Ashton, Bristol (England).

⁴ Analyt. Chemistry **25**, 604 (1953); vgl. diese Z. **145**, 395 (1955).

Magnesiumacetat in 60 ml Äthanol und 3,5 ml Essigsäure, die man mit 30 ml Diäthyl- oder Isopropyläther versetzt und filtriert. R_f -Werte: Co^{II} 0,55—0,60, Co^{III} 0,9—0,95. Die Lokalisierung der Flecken geschieht durch Behandeln der getrockneten Chromatogramme mit ätherischer Oxinlösung (gelbe Flecken), Thiocyanatreagens (blaue Flecken), bei Co^{III} auch mit angesäuerter KJ-Lösung (brauner Fleck).

K. MACHNER

Niob. A. BACON und G. W. C. MILNER¹ haben über die günstigsten Bedingungen zur Bildung des Niob-Thiocyanatkomplexes in einem wäbrig-acetonischen Reaktionsmedium eingehende Untersuchungen angestellt. An Stelle der von H. FREUND und A. E. LEVITT² angegebenen Lösungszusammensetzung werden folgende Reagenskonzentrationen empfohlen: 2,3 m HCl, 1 m NH_4CNS , 0,02 m SnCl_2 , 40% Aceton. Abweichungen um $\pm 10\%$ von diesen Konzentrationen verursachen keine wesentliche Änderung in der Extinktion der Lösung. Man mißt die Extinktion bei 385 m μ . Eichkurven für Niobmengen bis zu 2 $\mu\text{g}/\text{ml}$ verlaufen linear und sind gut reproduzierbar. Stark wechselnde Mengen an Kaliumhydrogensulfat (bis zu 0,18 m) und Weinsäure (bis zu 0,20 m), die zum Ansetzen der Nioblösungen verwendet werden, stören nicht. Elemente, die mit Thiocyanat ebenfalls gefärbte Komplexverbindungen geben [z. B. Molybdän, Vanadium, Wolfram, Uran, Titan und Eisen(III)], müssen vor der Nb-Bestimmung abgetrennt werden. Wenn das Verhältnis Titan : Niob sehr klein ist, kann man einen Korrekturfaktor anwenden, da Titan bei den genannten Reaktionsbedingungen über einen Bereich von 0—1 μg Ti/ml Lösung eine linear verlaufende Eichkurve besitzt. — *Bestimmung von Niob in rostfreiem Stahl.* Man löst 1 g Stahl in 75 ml Schwefelsäure, füllt mit Wasser auf 100 ml auf, gibt etwas Filterpapierbrei und 5 ml 6%ige Kupferronlösung unter ständigem Rühren zu, filtriert nach 30 min, wäscht zunächst mit kalter 5 vol%iger Schwefelsäure, die 1 ml Kupferronlösung im Liter enthält, dann (zur Entfernung von W, Mo usw.) mit verdünnter NH_3 -Lösung (5 + 95). Der Niederschlag wird hierauf bei 650°C gegläht und dann zur Entfernung von SiO_2 mit Schwefelsäure-Flußsäure bis zur Trockne abgeraucht. Der Rückstand wird mit 1 g KHSO_4 geschmolzen und die abgekühlte Schmelze mit 50 ml 0,5 m Weinsäure extrahiert. Man verdünnt auf 500 ml und verwendet 5 ml zu der Nb-Bestimmung unter den oben angegebenen Bedingungen. Nach Anbringen der Korrektur für den Titangehalt (1,2% Nb für 1% Ti-Gehalt) entnimmt man den Nb-Gehalt einer Eichkurve.

K. MACHNER

Zur Trennung des Tantals von Titan durch Extraktion geben JU. A. ČERNICHOV, R. S. TRAMM und K. S. PEVZNER³ folgende *Arbeitsweise* an: 1—5 ml Tantallösung (1 mg Tantalexid je Milliliter, dargestellt durch Lösen von K-Fluortantalat in 0,4 m HF-Lösung und 2 m Schwefelsäure) wird im Scheidetrichter mit 15 ml 0,4 m HF in 2 m H_2SO_4 verdünnt, 5 ml Cyclohexanon eingefüllt und 1 min geschüttelt. Die wäßrige Schicht wird noch 2mal mit je 5 ml Cyclohexanon extrahiert, wodurch praktisch alles Ta ausgezogen wird. Aus der organischen Lösung kann das Tantal (z. B. zwecks Trennung von Nb) durch 3 maliges Extrahieren mit 7 ml einer Lösung, die 4 g Ammoniumoxalat und 4 g Borsäure je 100 ml enthält, in die wäßrige Phase reextrahiert werden. Beide Extraktionsverfahren sind quantitativ (Kontrolle mit radioaktivem ^{182}Ta). Bei der Reextraktion kann etwas gelöstes Cyclohexanon mitkommen und die Ta-Bestimmung mit Pyrogallol stören. Man dampft dann einen aliquoten Teil der Lösung mit H_2SO_4 und H_2O_2 zwecks Zerstörung des Cyclohexa-

¹ Anal. chim. Acta (Amsterdam) **15**, 129—140 (1956). Atomic Energy Authority, Harwell (England).

² Analyt. Chemistry **23**, 1813 (1951); vgl. diese Z. **138**, 200 (1953).

³ Zavodskaja Laborat. **22**, 637—639 (1956) [Russisch].

nons ein (das ist einfacher als das Abdampfen des Cyclohexanons). Liegen Titan und Niob vor, so ist ein mindestens 2 maliges Waschen der organischen Schicht mit 0,1n Flußsäure erforderlich, um das Ti daraus zu entfernen. Die Analysendauer beträgt einige Stunden (früher 3—5 Tage). Die Trennung kleiner Ta-Mengen von großen Ti- und Nb-Mengen ist vollständig.

A. v. WILPERT

Selen. E. G. WEATHERLEY¹ beschreibt eine papierchromatographische Methode zur Abtrennung und Bestimmung von 0,1—1% Selen in *Silicaten, Elektrolyseschlamm und Abgasnebeln*. Die Erfassungsgrenze beträgt 5 µg Se. Der Nachweis von Selen Spuren (0,01%) gelingt nicht. — Die Silicate schließt man mit einer Sodaschmelze auf, löst in Salzsäure und chromatographiert mit einem Lösungsmittelgemisch aus Äthylmethylketon und 40% iger Flußsäure (80 : 20). Das getrocknete Chromatogramm wird mit 3% iger Thioharnstofflösung in 1n Salzsäure besprüht und die Intensität der Färbung mit einem Fleck aus bekanntem Selengehalt verglichen. Bei Untersuchung von Elektrolyseschlamm digeriert man mit 20% iger Sodalösung und chromatographiert wie oben. In Abgasnebeln bestimmt man das Selen chromatographisch nach Behandlung mit 40% iger Natronlauge.

K. BRODERSEN

Die Bestimmung von Chrom mit Äthylendiamintetraacetat (ÄDTA) führen W. NIELSCH und G. BÖLTZ² photometrisch durch³. Chrom(III)-Ionen bilden mit ÄDTA beim Kochen einen violetten Komplex, der bei etwa 550 mµ ein Absorptionsmaximum besitzt. Die volle Farbentwicklung erfolgt bei 100° C in etwa 45 sec. Die Extinktion ist sehr pH-abhängig, weshalb bei genau definiertem pH-Wert gearbeitet werden muß. Auch der ÄDTA-Überschuß muß stets gleichgehalten werden. Das LAMBERT-BEERSche Gesetz gilt bei 550 mµ (Filter S 55 E) über den Bereich von 250—3750 µg Cr/ml. Kleine Mengen Fe und Mn stören nicht, Cu wird mit Thioharnstoff maskiert. Ni und Co dürfen nicht zugegen sein. — *Chrombestimmung in Kupfer-Chromlegierungen.* Man löst 1 g Analysenspäne in 40 ml Mischsäure [Gemisch von 1200 ml Salpetersäure (1:1), 300 ml Schwefelsäure (1:1) und 100 ml Phosphorsäure (1:1)] und erhitzt auf offener Flamme bis zum Rauchen der Schwefelsäure. Zur abgekühlten Lösung fügt man 20 ml Wasser und 20 g festen Thioharnstoff, schwenkt um, bringt 100 ml Pufferlösung (200 g Natriumacetat + 60 g Ammoniumnitrat im Liter) und aus einer Pipette 20 ml ÄDTA-Lösung (80 g Dinatriumsalz im Liter) in die Flüssigkeit, erhitzt nach Zugabe von 10 ml Filterschleimsuspension zum Sieden und kocht 1 min. Nach *schneller* Abkühlung (wichtig!) füllt man auf 200 ml auf und photometriert das klare Filtrat mit Lichtfilter S 55 E (Zeiss, Elko II) und Glühlampe gegen Wasser. Zur Aufstellung der Eichkurve dient eine mit Kupfersalz (entsprechend 1 g Cu) versetzte Lösung von $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$.

H. KURTENACKER

Molybdän. Nach Versuchen von G. S. DESHMUKH⁴ kann Molybdat in neutraler oder schwach saurer Lösung durch Titration mit Bleinitratlösung von bekanntem Gehalt unter Verwendung von Diphenylcarbazon als Indicator bestimmt werden. Der Farbumschlag des Indicators (Farblos $\rightleftharpoons$ Rosa) ist vollkommen umkehrbar. Blei und Molybdat reagieren im Molverhältnis 1:1, also unter Bildung von $PbMoO_4$. Nach den mitgeteilten Analysen liegen die Bestimmungsfehler bei Anwendung von 0,01 bis 0,15 g Mo meist unter 1%. — *Ausführung.* Man versetzt 10 ml Bleinitratlösung (Titer aus der Einwaage berechnet) mit 1—2 ml gesätt.

¹ Analyst **81**, 404—408 (1956). Rockware Glass Ltd., Greenford, Middles. (Engl.).

² Metall **10**, 916—920 (1956), Riedel-de Haën, Seelze (Hann.) und Hohenzollernsche Hüttenverwaltung Lauchertal.

³ Über die chelatometrischen Chrombestimmungen vgl. auch P. WEHBER; diese Z. **150**, 186 (1956); G. DOPPLER, u. R. PATZAK; diese Z. **152**, 45 (1956).

⁴ Bull. chem. Soc. Japan **29**, 27—28 (1956). Hindu Univ., Banaras (Indien).

alkoholischer Diphenylcarbazonlösung und titriert langsam unter starkem Rühren mit der Ammoniummolybdatlösung. Die bei jedem Zusatz auftretende Rosafärbung verschwindet beim Rühren sofort. Der Endpunkt ist durch rasche Koagulation des Niederschlages und das scharfe Auftreten einer bleibenden Rosafärbung gekennzeichnet.

A. KURTENACKER

Uran. G. GOPALA RAO, V. PANDURANGA RAO und M. V. RAMA RAO¹ beschreiben eine volumetrische Bestimmungsmethode von Uran, bei der UVI in 1—2 n schwefelsaurer Lösung mit Milchsäure unter der Einwirkung von Sonnenlicht oder künstlichem Licht einer Quecksilberdampfampe quantitativ zu UIV reduziert wird. Das Molverhältnis Uran: Milchsäure soll mindestens 1:4 sein. Anschließend wird das gebildete UIV mit 0,025 n Vanadatlösung gegen N-Phenylanthranilsäure als Indicator in etwa 6 n schwefelsaurer Lösung titriert. Auch Diphenylbenzidin oder Diphenylaminsulfat können als Indicatoren verwendet werden, jedoch müssen dann noch 5 ml sirupöse Phosphorsäure und 2 ml 1 n Oxalsäure zugesetzt werden. Chlorid-, Bromid-, Wolframat- und Molybdat-Ionen stören, Fluorid-, Phosphat- und Arsenat-Ionen stören nicht.

G. DENK

V. SIMON und E. PŘÍPLATOVÁ² entwickeln eine potentiometrische Methode, bei der das mit Zinkamalgal aus Uran(VI) erhaltene Uran(IV) mit Kaliumeisen(III)-cyanidlösung in einer Lösung titriert wird, die gleichzeitig Natriumhydrogencarbonat, Kaliumcyanid und Ammoniumchlorid enthält, um Zink und andere Metalle in Lösung zu halten. Die Bestimmung wird nicht gestört durch Pb^{2+} , Bi^{2+} , Cu^{2+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , As^{3+} , As^{5+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Th^{4+} , Be^{2+} , WO_4^{2-} , PO_4^{3-} , sowie kleine Mengen Ti^{4+} , Fe^{3+} und Al^{3+} . Das mit Zinkamalgal entstandene Ti^{3+} wird in Ti^{4+} rückverwandelt, wenn man Luft durch die Lösung streichen läßt. Eisen ist mit Wein- oder Citronensäure bzw. mit Fluorid zu maskieren. Ag^+ und Cd^{2+} bewirken aus nicht sichergestellten Gründen starke Störungen (bis zu 10%), Mn, V und Ce müssen vor der U-Bestimmung abgetrennt werden. — *Arbeitsweise.* Lösungen von Uranylsalzen mit 5—50 mg U bringt man in einen gut schließenden Scheidetrichter mit 100 g Zinkamalgal (reinstes Zink mit destilliertem Quecksilber und kleiner Menge verdünnter Schwefelsäure behandelt), fügt 5—10 ml 5%ige Schwefelsäure hinzu und schüttelt 5 min lang kräftig. Das Zinkamalgal läßt man ab, wäscht mehrmals mit kleinen Mengen Wasser, die man mit der reduzierten Uransalzlösung im Schütteltrichter vereinigt. Die stark saure Lösung neutralisiert man mit $NaHCO_3$, gibt 3—5 g davon im Überschuß und außerdem 2—3 g Kaliumcyanid und 1 g Ammoniumchlorid zu und titriert nach Lösen der Salze bei Raumtemperatur und unter Luftzutritt potentiometrisch unter Verwendung von Platin-Kalomelektroden mit 0,1 n (jodometrisch eingestellter) Kaliumeisen(III)-cyanidlösung. Die Potentiale stellen sich rasch ein. — *Uranbestimmung in Erzen.* 0,5 g des Uranerzes werden mit Wasser durchfeuchtet, mit 10 ml konz. Salzsäure versetzt und zur Trockne abgedampft. (As und Sb werden dabei verflüchtigt.) Hierauf fügt man 15 ml Königswasser mit 1 ml konz. Schwefelsäure zu und erhitzt bis zum Auftreten von Schwefelsäuredämpfen. Nach dem Auskühlen verdünnt man die Lösung mit Wasser. Man überträgt sie mit den Niederschlägen von Kieselsäure, unlöslichen Sulfaten (ggf. $AgCl$, Metasäuren von Sn und Nb) in einen Meßkolben, ergänzt zur Marke mit Wasser, pipettiert nach Absetzen und Filtrieren aus dem klaren Filtrat 10 ml zur Reduktion ab und verfärbt damit wie oben beschrieben. Notfalls kann vor der Reduktion noch eine Behandlung mit Na_2CO_3 eingeschaltet werden, durch das Metalle gefällt werden, während Uran als Carbonatkomplex in Lösung bleibt.

H. FREYTAG

¹ Anal. chim. Acta (Amsterd.) 15, 97—101 (1956). Andhra Univ., Waltair (Indien).

² Chem. Listy 50, 907—910 (1956) [Tschechisch]. Univ. Prag.

K. A. ALLEN¹ beschreibt eine automatische Mikrobestimmungsmethode von Uran durch *potentiometrische Titration mit Cer(IV)-sulfatlösung*. 0,5 ml der Lösung von Uranyl-sulfat mit 12—120 μg U in 1 m Schwefelsäure werden mit 1 Tr. Chrom(II)-sulfatlösung [0,1 m $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ in 0,1 m H_2SO_4] aus dem JONES-Reduktor versetzt und 10 min mechanisch gerührt, wobei das gebildete U^{III} und überschüssiges Cr^{II} durch den Luftsauerstoff wieder oxydiert werden. Dann wird 1 Tr. 0,1 m Eisen(III)-sulfatlösung in 1 m Schwefelsäure zugegeben und anschließend mit 0,1 m Cer(IV)-sulfatlösung in 0,5 m Schwefelsäure titriert. — Verwendet wurde die etwas vereinfachte automatische Titrationsapparatur von H. A. ROBINSON².

G. DENK

Über den Ionenaustausch von Uran(VI) berichten T. ISHIMORI und H. OKUNO³. Die Verf. untersuchen die Adsorption des Uranyl-Ions an Kationen- und Anionenaustauschern und bestimmen einige Verteilungskoeffizienten. Für Trennungen benutzen sie nur Anionenaustauscher. Zur *Trennung des Urans von Eisen(III)* wird die Lösung der Metalle in einer Mischung von 0,2 n Schwefelsäure mit 0,6 n Ammoniumsulfat über die Sulfatform des Anionenaustauschers (Dowex 1, X-8) filtriert. Eisen(III) läuft durch, und Uran wird danach durch 2 n Schwefelsäure eluiert⁴. Von Thorium wird das Uran in salzsaurer Lösung abgetrennt. Zuerst wird das Thorium durch 8 n Salzsäure und dann das Uran durch 1 n Salzsäure eluiert. In analoger Weise erfolgt die *Trennung des Neodyms von Uran*. Die Ergebnisse sind in Form von Elutionskurven dargestellt. Über die Genauigkeit sind keine Angaben gemacht.

R. KLEMENT

Zur *Abtrennung und Bestimmung von Mikrogrammengen Uran* führen CH. L. RULFS, A. K. DE und P. J. ELVING⁵ die Metalle in die Kupferronkomplexe über und schütteln mit Äther aus, wobei Uran(VI) in der wäßrigen Phase bleibt. Durch anschließende Reduktion an einer Quecksilberkathode bei —0,35 Volt (gemessen gegen die gesätt. Kalomelektrode) unter Rühren wird U^{VI} in U^{IV} und teilweise in U^{III} übergeführt. Die Kupferronate dieser Wertigkeitsstufen werden dann von der Ätherschicht aufgenommen, aus der das Uran mit 7 m Salpetersäure wieder herausgeholt werden kann. Um die organische Substanz zu zerstören, wird mit 25—30 ml konz. Salpetersäure und 2 ml Überchlorsäure eingedampft und mit 10 ml 0,1 m Salpetersäure wieder aufgenommen. Der Uragehalt kann, wenn es sich um Milligrammmengen handelt, photometrisch ermittelt werden. Die Reproduzierbarkeit beträgt etwa 94% des vorhandenen Urans. Sehr kleine Mengen werden durch Messung der α -Strahlung mit einem GEIGER-MÜLLER-Zähler bestimmt. Mit 0,03—0,13 μg radioaktivem ^{233}U als Indicator („tracer“) und 20 μg natürlichem Uran als Träger werden 86% des Urans wiedergefunden. 0,07 μ ^{233}U können neben einer großen Menge von Spaltprodukten bestimmt werden. — Sämtliche Reaktionen können in einer einzigen, im Original beschriebenen Apparatur in etwa 5—6 Std ausgeführt werden.

G. DENK

Zur *maßanalytischen Bestimmung von Plutonium* lösen G. W. C. MILNER und J. L. WOODHEAD⁶ das Metall in Salzsäure, versetzen dann die Lösung mit einem Überschuß an 0,01 m Äthylendiamintetraacetatlösung, stellen mit verd. Ammoniak

¹ Analyt. Chemistry 28, 1144—1147 (1956). National Lab., Oak Ridge, Tenn.

² Trans. Electrochem. Soc. 92, 445 (1947).

³ Bull. chem. Soc. Japan 29, 78—82 (1956). Rikkyo Univ., Tokyo (Japan).

⁴ Siehe auch R. KLEMENT, diese Z. 145, 9 (1955).

⁵ Analyt. Chemistry 28, 1139—1143 (1956). Univ. Ann Arbor, Mich. (USA).

⁶ Analyst 81, 427—429 (1956). Atom. Energy Res. Establ. Harwell, Didcot, Berks. (England).

(1:10) p_H 2,5 ein und titrieren mit einer 0,01 m Thoriumnitratlösung gegen einen Mischindicator aus Alizarinrot S und Methylenblau zurück. Während der Titration muß durch gelegentliche Zugabe von Ammoniak der p_H -Wert annähernd konstant gehalten werden. Die entstehende Komplexverbindung aus Pu^{3+} und Komplexon hat die molare Zusammensetzung 1:1. Die Fehler betragen bei Mengen von etwa 10 mg Pu < 1%. Fe, Ti, Th, Ga und V stören. G. DENK

Halogenide. Für die mercurimetrische Halogenbestimmung eignet sich nach Untersuchungen von V. A. VOROBČIKOV und K. S. POPOVA¹ Titangelb als Adsorptionsindicator. Der Farbumschlag von Gelb nach Rosa ist bei Bromiden schärfer als bei Chloriden; Jodide können nicht bestimmt werden. Es empfiehlt sich, in 50% iger äthanolischer Lösung mit einem Zusatz von 2 ml 2% iger Dextrinlösung als Schutzkolloid sowie von 2—5 Tr. der 0,2% igen Titangelblösung je 10 ml der Probelösung zu arbeiten; auch die Zugabe von 1 Tr. 0,1% iger wäßriger Kristallviolettlösung hebt die Schärfe des Farbüberganges. Alkalichloride und -bromide können im Beisein von H_2SO_4 (bis 0,2 n) und HNO_3 (bis 0,5 n) titriert werden; in konzentriert essigsäuren Lösungen sind die Resultate bis 2% zu hoch. Die Titration wird durch Kupfersalze, Carbonate und Phosphate gestört, durch Zusatz von Essigsäure (nicht weniger als 50%) kann hier abgeholfen werden, jedoch steigen die Fehler der Über-titration dann bis 5% an. Künstliche Beleuchtung stört namentlich bei der Chlorid-titration, während der Temperaturfehler des Indicators gering bleibt. Die $HgNO_3$ -Maßflüssigkeit kann 0,025—0,1 n sein. — Die mercurimetrische Bestimmung im Beisein von Titangelb wurde mit Erfolg bei Massenanalysen von Lösungen des SO_3 in Chlorsulfonsäure an Stelle des argentometrischen Verfahrens angewandt. — Die Ergebnisse der Beleganalysen befriedigen. A. v. WILPERT

Für die schnelle, einfache und genaue Bestimmung von Chlorid, Bromid und Jodid einzeln sowie in Gemischen ändern V. J. SHINER jr. und M. L. SMITH² die potentiometrische Titrationsmethode von W. CLARK³ in der Weise ab, daß sie der Probelösung einige Tropfen flüssiges, nicht ionisiertes Reinigungsmittel (Tergitol Non-Ionic NPX; Carbon & Carbide Chemical Co.) hinzufügen und dadurch erreichen, daß sich die Potentiale, besonders in der Nähe des Äquivalenzpunktes, wesentlich rascher einstellen. Für 2 mmol Lösungen beträgt der Fehler weniger als 0,1%, während er für die Grenzkonzentrationen (0,1; 0,01 bzw. 0,001 mmol für Chlorid, Bromid bzw. Jodid) unter 1% liegt. Eine Bestimmung dauert weniger als 30 sec. — *Ausführung.* Man versetzt die Probe in 100 ml Pufferlösung, die 0,2 m an Natriumacetat und 0,2 m an Essigsäure ist, mit einigen Tropfen Reinigungsmittel und titriert mit Silbernitratlösung entsprechender Konzentration unter Verwendung eines Silberstabes (10 cm lang, 3 mm $\varnothing$) als Indicatorelektrode und der Kalomelbezugselektrode. Das Potentiometer stellt man auf das vorher bestimmte Äquivalenzpunktpotential ein. Der Endpunkt ist dann erreicht, wenn der Galvanometerzeiger auf Null zurückgeht. Die Bestimmung von Halogenid-Gemischen erfolgt in Anlehnung an die Untersuchungen von CLARK³ in konzentrierterer Pufferlösung (0,6 m Natriumacetat-/0,6 m Essigsäurelösung). Das Potentiometer wird zuerst auf das AgJ-Äquivalenzpunktpotential eingestellt, mit $AgNO_3$ -Lösung bis zum AgJ-Endpunkt titriert, dann das AgBr-Äquivalenzpunktpotential eingestellt, bis zum AgBr-Endpunkt titriert usw. — Auch hier erreicht man durch Zusatz von 10 bis 12 Tropfen Reinigungsmittel eine leichtere Gleichgewichtseinstellung und damit konstantere Potentiale. NELLY KONOPIK

¹ Zavodskaja Laborat. 22, 645—648 (1956) [Russisch].

² Analyt. Chemistry 28, 1043—1045 (1956). Univ. Bloomington, Ind. (USA).

³ J. chem. Soc. (London) 1926, 749.

Über die Analyse von Hypochlorit und Chlorit in einer Lösung berichten I. E. FLIS und M. K. BYNJAeva¹. Durch potentiometrische Titration mit 0,1 n Natriumsulfatlösung kann man Hypochlorit bei p_H 5—8, Chlorit bei p_H 4—7 sehr scharf titrieren; jedoch sind beide Ionen im Gemisch in neutraler, schwach alkalischer oder schwach saurer Lösung zu unbeständig, um auf diesem Wege gemeinsam bestimmt zu werden. Hypochlorit kann in alkalischer Lösung (p_H 9) auch im Beisein von Chlorit mit arseniger Säure potentiometrisch titriert werden. Chlorit zeigt selbst 1 Std nach Arsenitzusatz noch keine Abnahme seiner Konzentration. Um Chlorit und Hypochlorit in einer Lösung zu bestimmen, titriert man also in einer Probe Hypochlorit potentiometrisch mit Arsenitlösung; in einer zweiten Probe werden beide Ionen jodometrisch titriert, die Differenz ergibt die Menge Chlorit.

A. V. WILPERT

Eisen. Nach L. C. MALIK und R. P. SINGH² eignet sich *Diphenylthioviolursäure* als Reagens zur colorimetrischen Eisen(II)-bestimmung. 0,2—1,2 mg Fe/Liter sind durch Messung bei 660 $m\mu$ (Absorptionsmaximum) bestimmbar. Das BEERSche Gesetz ist in dem angegebenen Konzentrationsbereich erfüllt. Der p_H -Wert der Lösung muß im Bereich 3,1—6,0 liegen. Der Eisen(II)-komplex ist in Aceton löslich. Es stören Oxalat, Tartrat und Citrat, Kupfer, Silber und Gold, während von Aluminium und Chrom noch 20 bzw. 40 mg/Liter ohne zu stören zulässig sind. Nickel, Zink, Blei, Quecksilber, Zinn(IV), Mangan und Magnesium können noch in 100fachem Überschuß in bezug auf das zu bestimmende Eisen toleriert werden. Die Färbung ist sehr stabil im p_H -Bereich von 3,1—6,0. — *Ausführung.* Man arbeitet in einer Lösung, die 50% Aceton enthält, verwendet einen großen Überschuß an 0,5% iger Diphenylthioviolursäurelösung in Aceton, reduziert das Eisen vorher mit einem 50fachen Überschuß an Hydrochinon und colorimetriert bei 660 $m\mu$ nach 10 min.

K. BRODERSEN

S. M. PEACH³ verwendet *Nitrosoresorcinmonomethyläther als Reagens für Eisen und Kobalt*. Fe^{II} bildet mit dem Reagens einen grünen Komplex, der in Wasser, Isoamyl- und Butylalkohol löslich ist. Co bildet einen wasserunlöslichen rot-braunen Komplex, der sich in verschiedenen Alkoholen und Benzol löst. Beide Färbungen sind noch in sehr großer Verdünnung nachweisbar, während die braunen Komplexe von Fe^{III} , Cu und Ni so wenig empfindlich sind, daß bei der spektrophotometrischen Bestimmung von Fe^{II} ein 3facher Überschuß an Fe^{III} und ein 10facher Überschuß (bis 1% der Lösung) an Cu und Ni nicht stören. Ist Co bei der Fe^{II} -Bestimmung in mehr als doppelter Menge vorhanden, so muß der Niederschlag filtriert werden. Zur Bestimmung des gesamten Eisengehaltes reduziert man Fe^{III} vorher durch SO_2 . Die Färbung ist zwischen p_H 1,5 und 2,5 stabil und mehrere Tage haltbar. Der Co-Komplex bildet sich am besten zwischen p_H 6 und 8, bleibt dann aber auch in starker Salzsäure stabil, während der Fe^{II} -Komplex darin zerstört wird. Man kann Co deshalb auch bei Anwesenheit von Fe bestimmen. Den Co-Komplex extrahiert man dazu aus stark salzsaurer Lösung durch Benzol. — *Bestimmung von Co und Fe nebeneinander.* Man erzeugt den Co-Komplex bei p_H 6—8 durch Zugabe von Reagenslösung (0,1 g in 25 ml Eisessig oder Aceton) und säuert zur Zerstörung des Fe-Komplexes stark mit Salzsäure an. Dann schüttelt man mit 10 ml Benzol, wäscht mit konz. Salzsäure und filtriert. Die Absorption des Extraktes bestimmt man bei 380 $m\mu$ (Ilford Grünfilter Nr. 604). Zur Bestimmung des Fe neutralisiert man die wäßrige Lösung mit Ammoniak, säuert mit Essigsäure an

¹ *Ž. anal. Chim.* **11**, 453—458 (1956) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.). Technolog. Molotov-Inst., Leningrad.

² *J. Indian chem. Soc.* **33**, 335—338 (1956). Univ. Delhi-8 (Indien).

³ *Analyst* **81**, 371—373 (1956). Coll. Technol. Arts, Eastlands, Rugby (Engl.).

und reduziert Fe^{III} , falls vorhanden, mit SO_2 . Eine erneute Reagenszugabe ist nicht erforderlich. Die Absorption der Fe-Färbung mißt man bei 700–710 $\text{m}\mu$ bei pH 1,5–2,5. — *Bestimmung von Fe^{II} neben Fe^{III} .* Die reduzierende Wirkung des Reagenses auf Fe^{III} macht sich nach etwa 10 min bemerkbar. Die Absorptionsmessung der Fe^{II} -Färbung muß deshalb bei Gegenwart von Fe^{III} nach 10 min beendet sein.

HILDEGARD PLUSKAL

Kobalt. M. A. POPOV¹ weist darauf hin, daß der *Nachweis von Kobalt mit Thioharnstoff* nach G. S. GOLDBERG² nicht nur durch die von diesem angegebenen Metalle (Ni, Cr, Cu, Bi) gestört wird. Auch Mn, Cd, Zn, Pb^{2+} , Ag, Hg^+ und Hg^{2+} reagieren mit Thioharnstoff. In jedem Falle wird die Reaktion durch Verbindungen des einwertigen Quecksilbers, dann durch HgO sowie durch Chloride und Nitrate des Fe und Ni gestört. Die Farbreaktion hängt in ihrem Gelingen auch von den Anionen ab. Wenn es sich um ein Zusammenreiben mit Pulvern handelt, müssen die Salze namhaft gemacht werden³.

D. N. FINKELSTEJN³ empfiehlt zum Verfahren von D. P. ŠČERBOV⁴ der *photocolorimetrischen Kobaltbestimmung mit Nitroso-R-salz* einige notwendige Ergänzungen und Verbesserungen. Die Vergleichs-Kobaltlösung soll nicht in Wasser, sondern in 0,01–0,05 n Salz- oder Schwefelsäure bereitet werden. Es werden 10-, 20- und 50 mm-Küvetten für 0,06–0,25 mg, 0,02–0,1 mg bzw. 0,002–0,006 mg Co je 50 ml Lösung empfohlen. Im Beisein von Cu und Ni soll die doppelte Menge Nitroso-R-salz zugefügt werden. Zwecks Abscheidung von Cu und Ni darf die acetathaltige Lösung nicht über 5 min gekocht werden, da sonst basisches Fe-Acetat ausfällt. Große Mengen (> 10%) Cu werden am besten durch Einlage einiger Fe-Stäbe (1–2 Std) ausgeschieden, dann wird das Fe^{2+} durch 2 Tr. 3%igen Wasserstoffperoxyds oxydiert und weiter wie üblich verfahren (H_2O_2 stört dabei nicht). Nickel kann stören, es sollen im aliquoten Teil nicht über 4 mg davon enthalten sein. Bei hohem (50%igem) Mn-Gehalt soll die Neutralisation mit Ammoniak behutsam erfolgen, damit Mangan nicht mitfällt; oder man fügt vorher 1 ml 2%iger NaNO_2 - oder Na_2SO_3 -Lösung hinzu. Hoher Chromgehalt kann trotz Verwendung eines Grünfilters durch seine Färbung einen Plusfehler um 0,05% (absolut) vortäuschen. Es empfiehlt sich in diesem Falle, das Cr^{3+} mit Na-Peroxyd zu Cr^{VI} zu oxydieren.

A. v. WILPERT

Die *photometrische Mikrobestimmung von Kobalt mit Nitroso-R-salz* läßt sich nach Untersuchungen von W. H. SHIPMAN und J. R. LAI⁵ empfindlicher gestalten, wenn man die Farbmessung nicht wie bisher⁶ bei 525 $\text{m}\mu$, sondern bei 425 $\text{m}\mu$ durchführt. Bei dieser Wellenlänge absorbiert der Kobalt-nitroso-R-salz-komplex sehr stark, allerdings ist auch die Absorption des Reagensüberschusses bedeutend. Der dadurch bedingte Fehler kann aber ausgeschaltet werden, indem man das überschüssige Reagens mit Bromat zerstört. Diese Arbeitsweise wird besonders für sehr kleine Kobaltgehalte (unter 5 μg Co) empfohlen, während größere Gehalte wie bisher bei 525 $\text{m}\mu$ photometriert werden, wo der Komplex zwar

¹ Ž. anal. Chim. **11**, 357–358 (1956) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Zentral-Labor der Westsibir. Geol. Verwaltung, Nowosibirsk.

² Ž. anal. Chim. **9**, 56 (1954); vgl. diese Z. **145**, 298 (1955). Über Verreibemethode vgl. diese Z. **144**, 39 (1955).

³ Zavodskaja Laborat. **22**, 648–650 (1956) [Russisch]. Uraler Geol. Verw.

⁴ Zavodskaja Laborat. **15**, 1399 (1949); vgl. diese Z. **134**, 157 (1951/52).

⁵ Analyt. Chemistry **28**, 1151–1152 (1956). U. S. Naval Radiological Defense Lab., San Francisco, Calif. (USA).

⁶ PASCUAL, J. N., W. H. SHIPMAN and W. SIMON: Analyt. Chemistry **25**, 1830 (1953); vgl. diese Z. **144**, 152 (1955).

schwächer absorbiert, die Absorption des Reagensüberschusses aber zu vernachlässigen ist. — *Ausführung.* Um die Arbeitsweise festzulegen, versetzt man die wäßrige Lösung der Probe mit 1 ml 33%iger Natriumacetatlösung und 0,1 ml Essig, fügt etwa 85 µl 0,5%ige Nitroso-R-salzlösung zu und bestimmt den ungefähren Kobaltgehalt durch visuellen Vergleich mit Standardlösungen. Ist mehr als 5 µg Co anwesend, verfährt man zur genauen Bestimmung wie früher angegeben mit dem Unterschied, daß man bei der Stahluntersuchung zur Maskierung des Eisens 1 ml 33%ige Kaliumfluoridlösung zusetzt, den Fluoridüberschuß mit 2 ml 30%iger Magnesiumacetatlösung ausfällt, zentrifugiert und zur weiteren Untersuchung die klare überstehende Flüssigkeit benutzt. Ist weniger als 5 µg Co zugegen, muß man Chlorid und Sulfat entfernen, indem man in essigsaurer Lösung mit Silbernitrat bzw. mit Bariumacetat fällt. Zum Entfernen des Reagensüberschusses versetzt man mit 500 µl 3%iger Kaliumbromatlösung, erhitzt zum Sieden, fügt 0,5 ml konz. Salpetersäure zu ($pH \sim 1$), kühlt, verdünnt auf 5 ml und photometriert bei 425 mµ gegen Wasser. Im Bereich von 0,5 bis 5 µg Co/5 ml ist das BEERSche Gesetz erfüllt, im Bereich 5 bis 70 µg Co/25 ml muß man mit einer Eichkurve arbeiten, die leicht parabolisch ist. Die Standardabweichungen betragen bis zu etwa 3%. Das Verfahren ist mit Erfolg zur Co-Bestimmung in Stählen, Böden und in Wässern verwendet worden.

H. POHL

B. D. GUERIN¹ hat das Verfahren der *colorimetrischen Kobaltbestimmung mit Nitroso-R-salz*² kritisch untersucht und umgearbeitet. Durch Wahl einer geeigneten Wellenlänge (578 mµ) wurde erreicht, daß sich 0,5–6 mg Co/200 ml Lösung neben beträchtlichen Mengen Eisen (bis zu 60 mg), Nickel, Kupfer, Aluminium, Mangan oder Zink (jeweils bis zu 100 mg) ohne Störung bestimmen lassen. Die erhaltenen Lösungen folgen dem BEER-BOUGUERSchen Gesetz. Durch Anwendung der *Differentialtechnik*³ bei der *colorimetrischen Messung* kann man bis zu 3% Co unmittelbar in einer 0,2 g-Einwaage der Probe bestimmen. — *Kobaltbestimmung in Erzen.* 0,200 g der Erzprobe werden in 15 ml Salpetersäure (D 1,42) bei bedecktem Becher unter Erhitzen gelöst (falls erforderlich, wird die Probe in einem geeigneten Säuregemisch aufgeschlossen). Man gibt 5 ml eines Phosphorsäure-Schwefelsäuregemisches hinzu [600 ml Wasser werden mit je 150 ml Phosphorsäure (D 1,75) und Schwefelsäure (D 1,84) versetzt und auf 1000 ml verdünnt], dampft die Lösung bis zum Auftreten von Schwefelsäurenebeln ein, kühlt ab und verdünnt den Eindampfrückstand mit 50 ml Wasser. Es werden 30 ml Natriumacetatlösung (500 g $\text{CH}_3\text{-COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ im Liter) und 50 ml 1%iger wäßriger Nitroso-R-salzlösung hinzugefügt. Man erhitzt zum Sieden, kocht genau 1 min, gibt 20 ml Salpetersäure (1 : 1) zu der siedenden Lösung, kocht danach noch 1 min, kühlt ab, füllt in einem 200 ml-Meßkolben zur Marke auf und filtriert. Hierauf mißt man die Differenz der Extinktionen bei 578 mµ zwischen der Erzlösung und einer Standardlösung von nahezu der gleichen Zusammensetzung. Die Auswertung erfolgt an Hand einer Eichkurve oder auch rechnerisch. Beide Möglichkeiten werden in der Originalarbeit ausführlich behandelt.

K. MACHNER

M. ZIEGLER, O. GLEMSEK und E. PREISLER⁴ beschreiben die *photometrische Bestimmung des Kobalts* auf Grund der Abscheidung als *Tri-n-butylammonium-rhodano-kobaltat(II)*⁵ und Ausschütteln des Niederschlages mit Amylalkohol, in

¹ Analyst 81, 409–416 (1956). Univ. Melbourne (Australien).

² Vgl. u. a. diese Z. 128, 348 (1948); 134, 51 (1951/52).

³ Vgl. diese Z. 149, 129 (1956), wo auch weitere Literatur über die Präzisions-(Differential-)colorimetrie angegeben ist.

⁴ Angew. Chem. 68, 436–437 (1956). Univ. Göttingen.

⁵ ZIEGLER, M., und O. GLEMSEK: diese Z. 152, 241 (1956).

dem er sehr leicht mit blauer Farbe löslich ist. Die Lösung besitzt bei $614\text{ m}\mu$ ein scharfes Absorptionsmaximum, das im pH -Bereich 3—8 vom pH -Wert unabhängig ist. Bei Ausführung der Messung unter Benutzung des Filters 620 ist das LAMBERT-BEERSche Gesetz für Co-Mengen von 0—500 μg Co erfüllt. Störende Fe^{3+} , Bi^{3+} , Cu^{2+} - und andere Ionen werden mit Alkalifluorid und Natriumthiosulfat maskiert. Die Co-Bestimmung kann dann neben der 5000fachen Menge Eisen, der 1000fachen Menge Kupfer und neben allen anderen, in Stählen vorkommenden Metallen (einschließlich Ti, Mo, W, V, Ni usw.) bestimmt werden. — *Ausführung.* Man versetzt 10—20 ml der Probelösung ($\text{pH} \sim 2$) nacheinander mit 10 ml Pufferlösung pH 3,7 (160 ml Eisessig + 50 g Natriumacetat im Liter), 1 ml 3% iger Kaliumfluoridlösung, 3 ml 25% iger wäßriger KSCN-Lösung und 0,5—1,0 ml Tri-n-butylammoniumacetatlösung (Tri-n-butylamin wird mit Eisessig unter starkem Schütteln auf pH 3 bis 4 gebracht). Man schüttelt kräftig mit 8 ml Amylalkohol, läßt 20 min absitzen, filtriert die alkoholische Phase durch ein Wattefilter und mißt bei $620\text{ m}\mu$ gegen Amylalkohol als Kompensationsflüssigkeit. — Bei Gegenwart größerer Mengen Eisen versetzt man die gepufferte Probelösung mit der KF-Lösung bis zur Entfärbung und fügt noch einen kleinen Überschuß zu. Bis zu 300 mg Fe^{3+} ist die KF-Lösung 3% ig, darüber hinaus 20% ig. Nach Zugabe von 3 ml KSCN-Lösung (es darf keine Rotfärbung auftreten) verfährt man weiter wie beschrieben. In Anwesenheit von Kupfer fügt man der gepufferten (und mit KF-Lösung versetzten) Probelösung 8—10 ml 20% iger $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung zu. Bei sehr kleinen Co-Gehalten (unter 0,05%) ist 2—3 mal mit Amylalkohol auszuschütteln. A. KURTENACKER

M. ZIEGLER, O. GLEMSER und E. PREISLER¹ geben für die *Mikroausführung* des vorstehenden photometrischen Bestimmungsverfahrens folgende *Arbeitsvorschrift*. 5 ml der nicht zu sauren Probelösung werden mit 2 ml Pufferlösung (10 ml Eisessig + 80 g Natriumacetat in 1000 ml Wasser), auf pH 5—6 eingestellt und mit festem KF bis zur Entfärbung versetzt. Man fügt dann einige Tropfen 50% ige Thiosulfatlösung zur Reduktion des Kupfers, 0,5 ml 50% ige KSCN-Lösung und 5 Tropfen Tri-n-butylammoniumacetat zu, schüttelt kräftig und extrahiert mit 1,5 ml Isoamylalkohol. Man filtriert die Alkoholphase in ein 2 ml-Meßkölbchen und wäscht mit 0,5 ml Amylalkohol nach. Gemessen wird mit dem lichtelektrischen Kompensationsphotometer (Leitz) bei $620\text{ m}\mu$ in 50 mm-Küvetten von 1 ml Fassungsvermögen (Skizze im Original). Das BEERSche Gesetz ist erfüllt. Bei Reinheitsprüfungen von p. a.-Reagentien sind Co-Gehalte bis 0,0004% mit guter Genauigkeit bestimmbar. H. SPECKER

Die *Mitfällung von Kobalt durch Eisenoxydhydrat* aus salzsaurer Lösung wurde von M. MASHIMA² untersucht. Die Lösung wurde mit einer Aufschlammung von Zinkoxyd versetzt, bis der für die Fällung von $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{aq}$ erforderliche pH -Wert erreicht war. Die mitgefällte Menge Kobalt wurde entweder durch Einbau von radioaktivem ^{60}Co oder colorimetrisch oder mit Nitroso-R-salz bestimmt. Die Menge steigt mit der Menge des Kobalts in der Ausgangslösung. — Bei Gegenwart von CuCl_2 oder Schwefelsäure ist die mitgefällte Kobaltmenge größer. G. DENK

Nickel. Nach K. TER HAAR und J. BAZEN³ versetzt man zur *komplexometrischen Bestimmung*, die neben Kobalt ausführbar ist, mit einem Überschuß an Äthylen-

¹ Mikrochim. Acta (Wien) 1956, 1526—1530. Univ. Göttingen.

² Jap. Analyst 5, 319—324 (1956) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass.ref.) Niigata Univ. (Japan).

³ Anal. chim. Acta (Amsterdam) 14, 409—413 (1956). N. V. Philips Gloeilampenfabrieken, Eindhoven (Holland).

diamintetraacetat (ÄDTA), bringt auf pH 2,7—2,9 und titriert in Gegenwart von Alizarin S als Indicator mit Thoriumnitratlösung zurück. Kobaltmengen bis zu 10 μg stören nicht. Auch kleine Mengen Zn oder Pb sind zulässig. Cu, Al, FeIII, Bi werden mittitriert. — *Ausführung.* Die 30—120 μg Nickel enthaltende Probelösung wird mit einem leichten Überschuß (1—5 ml 0,05 m) an ÄDTA-Lösung versetzt. Nach dem Verdünnen auf 100 ml neutralisiert man mit Ammoniak auf Kongorotumschlag, fügt 5 ml 2 m Mono-chloressigsäurelösung und 5 ml 1 m Natriumacetatlösung zu und korrigiert den pH -Wert mit Salzsäure oder Ammoniak auf 2,7—2,9. Als Indicator werden 1,5 ml 0,1%iger Alizarin S-Lösung zugefügt und sofort wird mit 0,05 m Thoriumnitratlösung zurücktitriert. Der Farbumschlag von Grün nach Braun ist sehr genau zu erkennen.

K. BRODERSEN

G. TAYLOR¹ empfiehlt die *photometrische Bestimmung von Nickel mit α -Furyldioxim* nach Extraktion der roten Farbverbindung mit Chloroform². Der Chloroformextrakt ist intensiv gelb gefärbt und hat ein Absorptionsmaximum bei 435 $m\mu$. Über einen Bereich von 1—20 μg Nickel folgt die Kurve dem BEERSchen Gesetz. Störendes Eisen(II) wird durch Zugabe von Kaliumdichromat oxydiert und anschließend mit Natriumcitrat komplex gebunden. Citrat verhindert gleichzeitig die Hydroxydfällung anwesender Kationen (z. B. UO_2^{2+} oder Plutonium). Bis zu 500 μg Fe oder 200 μg Cr stören dann nicht. — *Arbeitsweise.* Ein aliquoter Teil der schwach sauren Probelösung (nicht unter pH 1) mit einem Nickelgehalt bis zu 20 μg wird in einem 50 ml-Scheidetrichter mit 0,05 ml 1 n $K_2Cr_2O_7$ -Lösung, 5 ml 10%iger Natriumcitratlösung, 0,06 ml einer 1%igen Lösung von α -Furyldioxim in 50%igem Äthylalkohol und 0,5 ml Ammoniak (D 0,880) versetzt und 3 mal mit je 7 ml Chloroform unter kräftigem Schütteln (200 mal) extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden in einem 25 ml-Meßkolben mit Chloroform zur Marke aufgefüllt. Man mißt die Absorption der erhaltenen Lösung bei 435 $m\mu$ unter Verwendung von 4 cm-Küvetten. Eine Blindwertbestimmung wird durchgeführt. Zum Aufstellender Eichkurve dient eine Lösung von Nickelammoniumsulfat (10 μg Ni/ml).

K. MACHNER

Y. UZUMASA und S. WASHIZUKA³ extrahieren zur *ultraviolett-spektrophotometrischen Bestimmung von Nickel den roten α -Benzyl-dioxim-Nickelkomplex* aus ammoniakalischer Lösung mit Chloroform. Eisen wird durch Na-Tartrat oder -Citrat komplex in Lösung gehalten. Kupfer und Kobalt gehen mit in den Chloroformextrakt. Cu kann durch Behandlung mit NaOH und Ammoniak wieder entfernt werden, während Co in Mengen $> 0,01$ mg bei der spektrophotometrischen Bestimmung stört. Da auch überschüssiges Reagens die Absorptionsmessung stören kann, sollen nicht mehr als 2 ml 0,02%ige Reagenslösung verwendet werden. Das entspricht einer Ni-Menge von 20 μg . Es muß jedoch beachtet werden, daß in Gegenwart von mehr als 0,1 mg Cu wegen den Eigenverbrauches von Cu die Reagensmenge vergrößert werden müßte. Al, Zn, Cr^{VI} , VV, Mo^{VI} stören nicht. Die Absorption kann bei 275 $m\mu$ (mittlerer Fehler 1,03%), weniger empfindlich bei 358 $m\mu$ (mittl. Fehler 1,96%) oder 406 $m\mu$ (mittl. Fehler 0,65%) gemessen werden. Das BEERSche Gesetz ist für Messungen bei 275 $m\mu$ bis herauf zu 1 ppm Ni, bei 358 und 406 $m\mu$ bis 4 ppm Ni erfüllt. — *Arbeitsweise.* 15 ml leicht angesäuerte Lösung mit höchstens 20 μg Ni werden mit mindestens 2 ml 10%iger Na-Tartrat-

¹ Analyst 81, 369—371 (1956). United Kingdom Atomic Energy Authority, Windsdale Works, Sellafield, Calderbridge, Cumberland (England).

² Ein analoges Verfahren mit 1,2-Dichlorbenzol als Extraktionsmittel haben A. R. GAHLER, A. M. MITCHELL und G. MELLON angegeben. [Analyst. Chemistry 23, 500 (1951); vgl. diese Z. 136, 52 (1952)].

³ Bull. chem. Soc. Japan 29, 403—407 (1956). Hokkaido Univ., Sapporo (Japan).

oder Na-Citratlösung, mit genügend Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion ($pH \approx 8,8$) und 2 ml 0,02%iger α -Benzoldioximlösung versetzt und 10 sec geschüttelt. Nach Auftreten des roten Niederschlags extrahiert man durch 2 min langes Schütteln in einer Schüttelmaschine mit 5 ml Chloroform. Nach Absaugen der wäßrigen Phase wäscht man den Chloroformextrakt mit 10 ml 1%iger Natronlauge durch 1 min langes Schütteln und nach dessen Entfernung einmal mit 10 ml 0,5%igem Ammoniak und 2 mal mit 10 ml-Anteilen 1%iger Natronlauge (1 min Schütteln). Nach vollständiger Entfernung der wäßrigen Phase filtriert man die Chloroformphase durch ein trockenes Filter in eine 1 cm-Küvette und mißt die Absorption bei 275, 358 oder 406 $m\mu$ gegen eine in gleicher Weise bereitete Lösung ohne Nickel. Die Auswertung geschieht mit Hilfe von Eichkurven.

HILDEGARD PEUSKAL

Platinmetalle. Die Bestimmung der Platinmetalle in Erzen und Konzentraten nach der Probiermethode (Feuerprobe) wurde von I. HOFFMAN, A. D. WESTLAND, C. L. LEWIS und F. E. BEAMISH¹ einer Nachprüfung unterzogen. Die Verf. kamen zu dem Schluß, daß die häufig empfohlenen, zeitraubenden Auslaugungsprozesse mit Salzsäure vor dem Schmelzaufschluß die Genauigkeit der Analysenergebnisse nicht verbessern.

I. HOFFMAN und F. E. BEAMISH² haben die Genauigkeit der Feuerprobe für Platin untersucht. Die Versuche zeigen, daß die Zusammensetzung der Schmelzflüsse, deren Gehalte an Quarzsand, Borax, CaO, Soda, Bleiglätte in weiten Grenzen variiert wurden, keinen wesentlichen Einfluß auf die Genauigkeit der Extraktion des Platins durch das Blei besitzt. Nur bei viel Nickel enthaltenden Erzproben tritt ein Platinverlust in die Schlacke ein, sonst erhält man alles Platin im Bleiregulus. Bei der Kupellation treten keine Platinverluste ein. Proben, die fein verteiltes Platinmetall oder Platinsalze enthalten, können Platin an den Tiegel abgeben. Die Durchführung der Versuche ist im Original ausführlich beschrieben.

Zur Abtrennung von Platin und Palladium aus Erzen führen H. G. CORBURN, F. E. BEAMISH und C. L. LEWIS³ die Feuerprobe mit Eisen-Nickel-Legierung statt mit Blei durch. Man erhitzt mit Soda-Borax 15 min lang auf 1350 °C und isoliert nach dem Abkühlen den kleinen Metallregulus, der das Platin und Palladium enthält. Zur Analyse löst man den Regulus in Königswasser, dampft die Salpetersäure mit Salzsäure ab, verdünnt mit Wasser, filtriert vom ausgefallenen Eisenhydroxyd ab, bringt die Lösung auf eine Kationenaustauschersäule und bestimmt im Eluat Platin und Palladium nach bekannten Methoden. Das Analysenverfahren ist genau beschrieben.

K. BRODERSEN

Für eine direkte mikroheterometrische Bestimmung von Palladium mit α -Nitroso- β -naphthol bei Anwesenheit fremder Metalle untersuchten M. BORTOLSKY und B. MAYER¹ die günstigsten Bedingungen in bezug auf die Zusammensetzung des Mediums, den pH -Wert, die Anwesenheit fremder Salze und komplexbildender Stoffe. Die Gegenwart organischer Lösungsmittel ist günstig. Größere Mengen Chlorid stören, außerdem stört Kupfer. Dagegen wird die Bestimmung auch durch große Überschuße ($> 99,5\%$) an Ca, Ba, Mg, Zn, Mn, Ni, Co, Al, Cr^{III}, Fe^{III}, Pb, Cd, Hg^{II} nicht beeinflusst. Bei farblosen Lösungen wird ein rotes Filter verwendet, bei gefärbten Lösungen (Ni, Cr und Fe) arbeitet man ohne Filter, bei Anwesenheit

¹ Analyt. Chemistry 28, 1174–1177 (1956). Univ. Toronto, Ontario (Canada).

² Analyt. Chemistry 28, 1188–1193 (1956).

³ Analyt. Chemistry 28, 1297–1300 (1956). Univ. Toronto u. Falconbridge Metallurg. Labs., Richvale, Ont. (Canada).

¹ Anal. chim. Acta (Amsterdam) 15, 164–172 (1956). Hebrew Univ., Jerusalem.

von Co wird ein blaues Filter empfohlen. Eisen muß durch Zugabe von überschüssiger Weinsäure komplex gebunden werden. Die Lösung soll sauer reagieren. In neutraler Lösung ist die Empfindlichkeit gering, ammoniakalische Lösungen oder Boratlösungen sind unbrauchbar. Unter Beachtung der günstigsten Arbeitsbedingungen beträgt der Fehler $< 2\%$. Der Titrationsendpunkt wird bemerkenswerterweise stets bei dem Molverhältnis 1 Pd: 3 α -Nitroso- β -naphthol erreicht. — *Arbeitsweise.* Die Titrationen werden durchgeführt wie früher angegeben¹. 20 ml der zu untersuchenden Lösung sollen enthalten: 0,2–0,5 mg Pd^{II} als Chlorid oder Nitrat, etwa 1 ml 1 m Salpetersäure und 10 ml Alkohol. Fremde Metalle sollen als Nitrate zugegen sein. Die Lösung wird mit etwa 0,005 m alkoholischer α -Nitroso- β -naphthollösung titriert. Die Titrationsdauer beträgt 20–25 min. Bei Anwesenheit von Fe genügt die halbe Pd-Menge für eine Bestimmung. Ein Zusatz von Weinsäure in der doppelten molaren Menge wie das vorhandene Fe ist erforderlich. Bei Gegenwart von Fe, Ni, Co und Cr ist die Wahl des Filters zu beachten.

HILDEGARD PLUSKAL

IV. Spezielle analytische Methoden

1. Analyse von Lebensmitteln

Eine Mikromethode zur Jodbestimmung in diätetischen Lebensmitteln, Vitamin-Mineralstoffpräparaten und Arzneimitteln gibt D. MENSCHENFREUND² an. Das Verfahren beruht darauf, daß man mit Permanganat in alkalischer Lösung zu Jodat oxydiert und daraus durch Zugabe von Jodkalium und Ansäuern die 6fache Menge Jod frei macht. Dieses Jod wird schließlich colorimetrisch bestimmt. — *Ausführung.* Eine ungefähr 0,03–0,1 mg Jod enthaltende Probemenge wird in einem Nickeltiegel mit 5 ml 10% iger alkoholischer Kalilauge gemischt, getrocknet und schließlich bei 525°C verkohlt. Die Kohle wird mit heißem Wasser ausgelaugt, die filtrierten Lösungen werden in einem 50 ml-Becherglas auf etwa 15 ml eingeeengt. Man neutralisiert mit Schwefelsäure (1:1) und bringt mit 4% iger Natronlauge auf pH 8. In der Siedehitze fügt man 0,5 ml gesättigte KMnO₄-Lösung oder mehr zu, bis die Farbe 15 min lang bei leichtem Sieden bestehen bleibt. Nach Zugabe von 2 ml 95% igem Alkohol erhitzt man, bis sich der Niederschlag zusammengeballt hat. Man filtriert in ein 30 ml-Becherglas und spült mit dreimal 2 ml heißer 1% iger NH₄Cl-Lösung nach. Man dampft das Filtrat auf dem Wasserbad im Luftstrom auf 5–7 ml ein und bringt mit etwa 0,5 ml 4% iger Natronlauge auf pH 8. Eine Blindlösung mit den gleichen Mengen an Reagentien läuft mit. Man überführt die Lösung in einen 125 ml-Scheidetrichter und spült mit kleinen Mengen an Wasser nach. Zu der höchstens 12–15 ml betragenden Flüssigkeitsmenge pipettiert man 15 ml Xylol und gibt dann 1 ml der gewaschenen KJ-Lösung [von einer 10% igen KJ-Lösung wird so viel entnommen, wie für eine Bestimmungsreihe erforderlich ist; diese Lösungsmenge wird mit wenigen Tropfen Salzsäure (1:1) angesäuert, mit 25 ml Xylol extrahiert und schließlich mit 4% iger Natronlauge auf pH 8 gebracht] und schließlich Salzsäure (1:1) tropfenweise hinzu, bis die gelbe Jodfarbe erscheint. Nach Zugabe von weiteren 3 Tropfen wird geschüttelt, bis die wäßrige Phase frei von Jod zu sein scheint. Die wäßrige Schicht wird nach Abtrennen nochmal mit 10 ml Xylol geschüttelt. Die Xylolschichten werden mit wasserfreiem Na₂SO₄ getrocknet. Die Extinktion dieser Extrakte wird gegen Xylol bei 494 m μ gemessen und der Jodgehalt mit Hilfe einer Eichkurve ermittelt.

L. ACKER

¹ Vgl. u. a. diese Z. 144, 123–126 (1955); 148, 281 (1955/56); 150, 356 (1956).

² J. Assoc. off. agric. Chemists 39, 523–528 (1956). Dptm. Health, Educat., Welfare, Los Angeles, Calif. (USA).

Praktische Hinweise für die Papierchromatographie der Zucker in Lebensmitteln gibt E. BECKER¹. Die Extraktion des Analysenmaterials erfolgt mit soviel Wasser, daß der Auszug etwa 1% Monosen, Biosen dagegen in etwas höherer Konzentration enthält. In Gegenwart größerer Mengen anorganischer Salze können diese aus dem Auszug durch Austauscherharze entfernt werden. Einfacher ist es jedoch, das Probenmaterial mit 50%igem Äthanol zu extrahieren, wodurch der größte Teil der störenden Substanzen ungelöst bleibt und zudem Quellungen vermieden werden. Für die eindimensionale, aufsteigende Chromatographierung verwendet man Streifen aus Schl. & Sch. 2043 b- oder Macherey, Nagel & Co. 214-Papier von 40 cm Länge, die in Glaskammern von etwa 13 cm Tiefe, 20 cm Breite und 25 cm Höhe über einen Glasbügel gehängt werden, so daß das Startende in die Entwicklungsflüssigkeit taucht, während das Kopfende einige cm über diese zu hängen kommt. Durch Anbringen von Glasstäbchen an beiden Enden des Streifens erreicht man dessen Streckung während der Entwicklung. Ringchromatographie ist weniger zu empfehlen, da hierbei Komponenten mit ähnlichen R_f -Werten leicht verwechselt werden können. Als Fließmittel hat sich n-Butanol/Pyridin/Wasser (3:2:1,5) bewährt, das monatelang unverändert haltbar ist. Im Normalfalle reicht eine Entwicklungszeit von 15—20 Std, also über Nacht, aus; doch kann die Zeit auch bis auf 40 Std ausgedehnt werden. Bei der Trocknung der Chromatogramme im warmen Luftstrom eines Föhns kann die Färbung nach 1—1,5 Std vorgenommen werden. Für diese haben sich bei reduzierenden Zuckern (I) Phthalsäure/Anilin², bei nicht reduzierenden Zuckern (II) Naphthoresorcin/10%ige Trichloressigsäure als Sprühreagentien bewährt. Nach der Entwicklung der Farbstoffe durch Erhitzen auf 105° C erscheinen alle I als hellbraune bis schwarzbraune, alle II als leuchtend rote Flecke. Für die qualitative Auswertung der Chromatogramme mit Hilfe der R_f -Werte muß beachtet werden, daß deren Größe von vielen Faktoren abhängig ist und deshalb etwas variieren kann. Es ist daher zweckmäßig, eine oder mehrere Bezugssubstanzen mitlaufen zu lassen. Schließlich beschreibt Verf. eine halbquantitative Methode zur Auswertung der Chromatogramme, die auf dem Vergleich der Fläche und der Farbintensität der Substanzflecke beruht.

K. SÖLLNER

Bestimmung der reduzierenden Zucker in Wein und Fruchtkonserven. P. KLANTSCHNIGG³ berichtet über vergleichende Versuche, bei welchen der mit FEHLINGScher Lösung erhaltene Kupfer(I)-oxydniederschlag nach dem Lösen einmal jodometrisch nach der Arbeitsweise von R. INTONTI⁴, das andere Mal elektrolitisch bestimmt wird. In reinen Zuckerlösungen (Glucose, Invertzucker) liefert das elektrolitische Verfahren bei Zuckermengen von etwa 12 mg um 0,6—0,9% zu niedrige Resultate, bei Zuckermengen von 25—50 mg sind die Resultate nur um etwa 0,3% zu niedrig. Bei Zuckermengen von 200 mg ergeben sich um 0,8—0,9% zu hohe Werte. Bei der Anwendung der Verfahren auf Wein erhält man in geklärtem Wein mit dem elektrolitischen Verfahren nur um ein Geringes niedrigere Werte als jodometrisch. In nicht geklärtem Wein fallen die Ergebnisse wesentlich zu hoch aus. Die positiven Fehler werden etwas geringer, wenn man den ungeklärten Wein zunächst mit CaCO_3 neutralisiert. Offenbar haben die Nichtzuckerstoffe auch eine gewisse reduzierende Wirkung auf die Kupferlösung. Ähnlich liegen die Verhältnisse

¹ Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **104**, 122—126 (1956). Dtsch. Arkady-GmbH., Hannover.

² PARTRIDGE, S. M.: Nature (London) **164**, 443 (1949) und Biochemic. J. **42**, 238 (1948).

³ Ann. Sperimentaz. agrar. **10**, 1405—1415 (1956). Stazione Sperim. di Olivicolt. e di Oleificio, Pescara (Italien).

⁴ Ann. Chim. applicata **20**, 583 (1930); vgl. diese Z. **90**, 384 (1932).

bei Konserven (Tomaten, Marmeladen). — *Ausführung.* Von dem zu untersuchenden Wein versetzt man 100 ml mit 2 g gepulvertem CaCO_3 , läßt nach Umschwenken etwa $\frac{1}{4}$ Std absitzen und dekantiert. Marmeladen rührt man mit 2 g CaCO_3 auf 20 g Probe an, nimmt in etwa 50—60 ml kochendem Wasser auf, verdünnt so weit, daß man eine gut bewegliche Flüssigkeit erhält, läßt absitzen, dekantiert nach 2 Std und ersetzt das Niederschlagsvolumen durch Wasser. Die Bestimmungen führt man in jedem Fall in einem aliquoten Teil durch, der etwa 30—60 mg Invertzucker enthält. Die Fällung erfolgt in der vorbereiteten Probelösung mit je 25 ml FEHLINGScher Lösung I und II aus einem Gesamtvolumen von 100 ml in üblicher Weise. Den in einem Filtertiegel gesammelten und gewaschenen Niederschlag löst man auf dem kochenden Wasserbad in 20 ml Salpetersäure (3 : 7), kühlt nach Aufhören der Gasentwicklung, verdünnt auf etwa 150 ml mit Wasser und elektrolysiert bei 2,5 V und 0,6 A. Die Abscheidung des Kupfers ist dann in 30 min vollständig.

H. KURTENACKER

Den Nachweis von künstlichen Farbstoffen in Wein, Likören und alkoholfreien Getränken nehmen J. DESHUSSES und P. DESBAUMES¹ in folgender Weise vor: 50 ml Wein (von Likören 25 ml + 25 ml Wasser) werden zur Vertreibung des Alkohols auf die Hälfte eingeeengt und sodann mit der gleichen Menge Wasser und 1 ml 1n Salzsäure versetzt. Man legt einen Wollfaden (etwa 0,2 g) in die Flüssigkeit und kocht 5 min lang. Der angefärbte Wollfaden wird darauf in 50 ml Wasser, denen 0,2 ml 1n Salzsäure zugesetzt worden sind, 10 min lang gekocht, bis kein Farbstoff mehr an die wäßrige Phase abgegeben wird. Die Ablösung des Farbstoffs erfolgt durch 10minütiges Kochen in 30 ml 2%igem Ammoniak. Nach Vertreiben des Ammoniaks wird mit Salzsäure angesäuert und der Farbstoff erneut auf Wolle aufgezogen. Durch 1stündiges Stehenlassen in 10 ml 2%igem Ammoniak in der Kälte wird der Farbstoff wieder abgezogen. Nach Eindampfen nimmt man den Rückstand in einigen Tropfen Wasser auf. Damit ist der Farbstoff zur Papierchromatographie bereit, die aufsteigend unter Verwendung von zwei verschiedenen Fließmitteln vorgenommen wird. Ein Papierchromatogramm wird mit 2%igem Ammoniak, das mit Methylisobutylketon gesättigt ist, angefertigt, ein anderes mit einem Gemisch aus 50 ml Aceton, 200 ml dest. Wasser, 5 ml konz. Salzsäure. Mit dieser Methodik sind noch 0,5 mg Farbstoff je Liter Wein zu erkennen. L. ACKER

Für die Trennung und Identifizierung der freien und veresterten Fettsäuren in Weindestillaten geben A. FREY und D. WEGENER² im Anschluß an eine quantitative Untersuchung ein papierchromatographisches Verfahren an. (*Freie Fettsäuren* kommen zu 2% im Vorlauf, zu 41% im Mittellauf und zu 57% im Nachlauf vor. *Veresterte Fettsäuren* sind zu 9% im Vorlauf, zu 78% im Mittellauf und zu 13% im Nachlauf vorhanden.) — *Isolierung der Fettsäuren.* Die Probe — 1–2 mval freie und veresterte Säuren enthaltend — wird mit überschüssiger n Natronlauge 1 Std am Rückflußkühler verseift, bis auf 20 ml abdestilliert und gekühlt. Der Rückstand wird nach dem Ansäuern mit n Schwefelsäure im Schütteltrichter mit Äther extrahiert. Je mval Säure werden 3 ml Äther benutzt. Die wäßrige Schicht wird noch 2 mal mit Äther auf gleiche Weise ausgeschüttelt. — *Chromatographische Trennung der Fettsäuren.* Die 2 mval Säure (120 mg Essigsäure) enthaltenden Proben werden in 0,2–0,3 ml Äthanol gelöst und auf Papier Schl. & Sch. 2045 a matt nach dem Verfahren der Kreischromatographie behandelt. Dazu bringt man in eine Petrischale von 23 cm Durchmesser ein quadratisches Papier von 25 cm Kanten-

¹ Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) 47, 15–19 (1956). Lab. cant. Chim., Genf (Schweiz).

² Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. 104, 127–136 (1956). Landwirtsch. Techn. Hochsch. Weihenstephan.

länge und markiert auf einem um den Mittelpunkt gezogenen Kreis von 2,5 cm $\varnothing$ 8 Punkte zum Auftragen der Substanz. (Unbekannte Probe und Testgemisch werden abwechselnd aufgetragen.) Den Entwickler saugt man über einen 10 mm großen zentralen Schlitz (Abb. im Orig.) mit einem 8 mm breiten Docht auf, nachdem die Säuren durch Ammoniakdämpfe gebunden wurden. Als Fließmittel dient das Gemisch Butanol/Ammoniak/Wasser (80:6:14). Nach etwa 15 Std wird das Chromatogramm 20–30 min an der Luft getrocknet und mit 0,04%iger Bromthymolblaulösung besprüht, wobei sich die Fettsäuren gegen einen blauen Hintergrund gelb abzeichnen. — Die Untersuchungen zeigen, daß die Essigsäure und Buttersäure in den ersten Fraktionen, hauptsächlich in Form ihrer Ester, auftreten. Die Propionsäure kommt in der Hauptsache als freie Säure vor. Die Valeriansäure tritt nur in Spuren auf, so daß eine sichere Differenzierung nicht möglich ist. Die Capronsäure tritt in beiden Formen auf. Fettsäuren mit mehr als 6 C-Atomen kommen frei und verestert vor.

J. KOCH

Zum Nachweis der Verwendung unvergorener Wacholderbeeren bei der Steinhäger-Herstellung schlägt D. PLÖTTNER¹ eine Trübungsmessung vor, die noch quantitativ ausgestaltet werden soll. Erzeugnisse, die unter Mitverwendung von „geringen“ Mengen Wacholderbeeren hergestellt werden, was nach den Begriffsbestimmungen für Spirituosen gestattet ist, liefern nach dem Verdünnen mit 10%iger Natriumchloridlösung eine deutliche Trübung, die auf Terpene zurückgeführt wird, die in den Beeren, nicht aber in der vergorenen Wacholdermaische vorhanden sind. (Sofern der Steinhäger aus fuselöhlhaltigem Kornspirit hergestellt wurde, wird die Reaktion nicht gestört.) Zur Erzeugung der Terptrübung sind in einem Glaszylinder von 42 mm lichter Weite 250 ml Steinhäger mit 10%iger NaCl-Lösung auf 800 ml aufzufüllen.

J. KOCH

Eine schnelle komplexometrische Methode zur Bestimmung des Calciumgehalts von Milch gibt C. W. RAADSVELD² an. Das Verfahren erlaubt, die Titration in der Milch selbst nach entsprechender Verdünnung auszuführen. Soll Calcium allein bestimmt werden, so werden 10 ml Milch mit Wasser auf 250 ml verdünnt. 50 ml dieser Verdünnung werden noch mit 50 ml Wasser und 3 ml 4 n Natronlauge versetzt. Nach Zugabe von etwa 160 mg Murexidmischung (2 Teile Murexid + 1 Teil NaCl) titriert man mit 0,01 M Äthylendiamintetraacetatlösung (ÄDTA-Lösung) auf einen Farbton hin, der vorher an der gleichen Verdünnung durch Zugabe von 7 ml Farbstofflösung (60 ml 0,1%ige alkoholische Phenolphthaleinlösung + 2,5 ml 0,1%ige Bromkresolpurpurlösung in 50%igem Äthanol, auffüllen mit Wasser auf 1 Liter) und 2 Tropfen 4 n Natronlauge eingestellt worden war. Da die Farbstärke des Murexidgemisches mit der Zeit etwas zurückgeht, muß unter Umständen die Menge von 160 mg etwas erhöht werden. — Zur Bestimmung von Calcium + Magnesium werden 10 ml Milch mit 100 ml Wasser verdünnt. Nach Zugabe von 5 ml Sodapufferlösung (80 g wasserfreies Na_2CO_3 + 0,616 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ + 0,930 g ÄDTA in 1 Liter) erhitzt man auf 70°C und titriert nach Zufügen von 0,2 ml Eriochromschwarzlösung (2 g Eriochromschwarz T in 500 ml 96%igem Äthanol) mit 0,1 M ÄDTA-Lösung auf einen Farbton, der erhalten wird, wenn man die gleiche Verdünnung mit 7,5 ml einer Farbstofflösung (35 ml Thymolphthalein, 0,1%ig in 50%igem Äthanol + 0,5 ml Methylorange, 0,1%ig in 50%igem Äthanol, mit Wasser auf 1 Liter auffüllen) und 5 Tropfen 4 n Natronlauge versetzt. Die mit Hilfe der titrimetrischen Methode erhaltenen Werte liegen im Mittel um 2% höher als die nach der gravimetrischen Methode gefundenen.

L. ACKER

¹ Dtsch. Lebensmittel-Rdsh. 52, 189–191 (1956). Steinhagen.

² Nederl. Melk- en Zuiveltijdschr. 10, 114–122 (1956) [Holländisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. voor Zuivelonderzoek (N. I. Z. O.), Ede (Holland).

Eine Hydroxamatmethode zur Charakterisierung von Milchfett ist von R. BASSETTE und M. KEENEY¹ entwickelt worden. Die Fettsäureester (Triglyceride) werden mit Hydroxylamin in die Hydroxamate übergeführt, die dann über die mit Eisen(III)-ionen eintretende Farbreaktion der spektrophotometrischen Bestimmung bei 525 m μ zugänglich werden. Die Extinktion der aus den Gesamtsäuren gebildeten Hydroxamsäurekomplexe wird in Beziehung gesetzt zu der Extinktion derjenigen Komplexe, die aus den mit Wasser extrahierbaren Fettsäuren des Milchfettes gewonnen wurden. Diese mit Wasser extrahierbaren Fettsäuren werden erhalten durch Ausschütteln einer Chloroformlösung der Gesamtfettsäuren mit Wasser. Der so bestimmte Hydroxamsäureindex steht in deutlich positiver Korrelation zum Buttersäuregehalt (Korrelationskoeffizient 0,88). Da der Zahlenwert dieses Indexes unabhängig von der Einwaage ist, ist ein genaues Einwägen bei dieser Methode nicht erforderlich.

L. ACKER

Den Gehalt des Butterfettes an gesättigten Fettsäuren mit seinen jahreszeitlichen Schwankungen bestimmen J. STADHOUDERS und H. MULDER² mit Hilfe der Verteilungschromatographie an Pulver aus vulkanisiertem Gummi unter Verwendung des von ihnen entwickelten automatischen Fraktionssammlers³ und zwar nach einer Methode von J. BOLDINGH⁴. Als stationäre Phase dient säurefreies Arachisöl, die bewegliche Phase wird durch Aceton-Wassermischungen verschiedener Zusammensetzung gebildet. Die Reinigung der Lösungsmittel, Bereitung der Gummispension, Füllung der Säule, die Elution und die Titration erfolgte im wesentlichen nach der Methode von BOLDINGH in der von J. H. VAN DE KAMER, N. A. PIKAAR, A. BOLSSSENS-FRANKENA, C. COUVÉE-PLOEG und L. VAN GINKEL⁵ angegebenen Ausführungsform. Um dieses Verfahren für die Bestimmung der gesättigten Fettsäuren geeignet zu machen, müssen die ungesättigten Fettsäuren vorher durch alkalische KMnO_4 -Oxydation entfernt werden. Da aber die 4 niedrigeren Fettsäuren des Butterfettes — Butter-, Capron-, Capryl- und Caprinsäure — von KMnO_4 ebenfalls etwas angegriffen werden, müssen sie vorher für sich bestimmt werden. Zu diesem Zwecke werden etwa 300 mg Butterfett mit 0,5 ml einer 0,1% igen äthanolischen Hydrochinonlösung und einer 0,5 n methanolischen Natronlauge versetzt. Nach einstündigem Erhitzen am Rückflußkühler wird die Lösung auf dem Wasserbad zur völligen Trockne eingedampft. Nach Aufnehmen mit 10 ml Wasser und Ansäuern mit 15 ml 4 n Salzsäure wird die Mischung einmal mit 40 und dreimal mit je 25 ml eines Gemisches Pentan-Äther (1:1) extrahiert. Der Extrakt wird auf einem Wasserbad von etwa 60°C Badtemperatur nicht ganz zur Trockne eingedampft. Man gibt 4 ml Aceton hinzu und löst dann in 10 ml einer 20% igen Lösung von Arachisöl in Aceton. 1 ml dieser Mischung wird tropfenweise auf die Gummipulversäule gegeben, zweimal 1 ml werden direkt titriert. Mit einer Mischung von 70% Wasser und 30% Aceton als Elutionsmittel werden die Buttersäure, Capron- und Caprylsäure gemeinsam erfaßt, durch Titration der Eluate unter Berücksichtigung des Blindwertes des Elutionsmittels, das vorher über eine fettsäurefreie Säule aus Gummipulver geschickt worden war. Mit einer Wasser-Acetonmischung im Verhältnis 55:45 wird die Caprinsäure eluiert und in der gleichen Weise titriert. — Für die Bestimmung der höheren Fettsäuren werden 220 mg Fett

¹ J. Assoc. off. agric. Chemists **39**, 469—475 (1956). Univ. College Park, Md.

² Nederl. Melk- en Zuiveltijdschr. **10**, 53—59 (1956). Agricult. Univ. Wageningen (Holland).

³ STADHOUDERS, J., H. MULDER und A. G. VAN CAPELLEVEEN: Nederl. Melk- en Zuiveltijdschr. **10**, 60 (1956); vgl. diese Z. **155**, 273 (1957).

⁴ Recueil Trav. chim. Pays-Bas **69**, 247 (1950); vgl. diese Z. **136**, 374 (1952).

⁵ Biochemie. J. **61**, 180 (1955); vgl. diese Z. **153**, 397 (1956).

in der gleichen Weise verseift und die Fettsäuren extrahiert. Nach Eindampfen der Pentan-Äthermischungen wird der Rückstand mit 25 ml Äther aufgenommen, die Fettsäuren werden titriert. Dann fügt man 1 ml 33% ige Kalilauge zu, dampft den Äther ab und fügt KMnO_4 -Lösung (35 g in 750 ml Wasser) zu, bis die Lösung 15 min lang violett bleibt. Nach einstündigem Stehen wird mit 4 ml 50% iger Schwefelsäure angesäuert. Das überschüssige KMnO_4 wird mit festem Natriumhydrogensulfid weggenommen. Die Lösung wird viermal mit Petroläther ausgeschüttelt. Die Petrolätherschicht wird mit salzsäurehaltigem Wasser gewaschen, dann eingedampft. Den Rückstand nimmt man mit 10 ml Aceton-Ölmischung an. Man gibt wiederum 1 ml davon auf die Säule aus Gummipulver und eluiert die einzelnen Säuren mit Wasser-Acetongemischen folgender Zusammensetzung: Laurinsäure 45:55, Myristinsäure 40:60, Palmitinsäure 35:65, Stearinsäure 30:70.

L. ACKER

Elektrophorese der Pigmente der roten Beete. G. LINSTEDT¹ hat papierelektrophoretisch den frischen Saft roter Beete auf Munktell 20/150 Papierstreifen 5×35 cm mit 0,1 m Citratpufferlösung vom pH 5,5 durch Elektrolyse während 3–4 Std (220 V) in mindestens sieben erkennbare Zonen auftrennen können, deren Reihenfolge weitgehend der säulenchromatographischen Trennung nach S. und E. M. ARONOFF² entspricht und die sich alle als negativ geladene Ionen verhalten. Die Pigmente unterscheiden sich also von Anthocyanen. Erst bei einem pH -Wert unter 2 macht sich eine geringe kathodische Wanderung bemerkbar, dort werden aber die Pigmente schnell zerstört. In schwach saurer Lösung kann daher in Fruchtsäften ein Zusatz von Pigmenten der roten Beete einfach ermittelt werden. Eine Trennung und präparative Anreicherung der Pigmente kann durch Elektrophorese an Cellulosesäulen nach J. PORATH³ mit 0,1 m Ameisensäure und 0,1 m Pyridinlösung in geeigneten Verhältnissen bei pH 3,5 erreicht werden.

K. CRUSE

Zur Kennzeichnung von Gemüsepektinen fraktionierten E. LEHMANN und U. NIESCHALK⁴ den im Vakuum hergestellten Heißwasserextrakt des Pflanzenmaterials, das Rohpektin, durch Fällung mit Aceton. Die erhaltenen Fraktionen (1–5) wurden dann mit Hilfe der von Verff. früher entwickelten Methode⁵ auf Pektin, Pentosan und Hexosan analysiert. Außerdem wurde der nach der Heißwasserextraktion verbleibende Rückstand (Pülpe) mit 1% iger Oxalsäure hydrolysiert, das anfallende Rohhydrolysat im Vakuum zur Trockene eingedampft und der Eindampfungsrückstand in Wasser gelöst und mit Aceton fraktioniert (1–3) gefällt. Der nach der Heißwasserextraktion verbleibende Rückstand, der Eindampfungsrückstand und die Acetonfällungsfractionen des Hydrolysats wurden ebenfalls wie oben analysiert. Aus den fraktionierten Fällungen des Rohpektins, sowie der Hydrolysate sind die Anteile an verschiedenen hochmolekularen Pektinen, Pentosanen und Hexosanen zu erkennen, und damit eine Kennzeichnung dieser pflanzlichen Stoffe möglich. Es konnten einige Unterschiede in der Zusammensetzung von Weißkohl-, Kohlrabi- und Gurkenpektin festgestellt werden.

W. GRÜTZ

Vitamine. Ein Leberspeicherungstest für die Bestimmung von Vitamin A wird von S. R. AMES und Ph. L. HARRIS⁶ angegeben. Bei diesem zuerst von K. GUGGEN-

¹ Acta chem. scand. (Kopenhagen) **10**, 698–699 (1956). Nat. Institute of Public Health, Tomtebodan (Schweden).

² Food Res. **13**, 59 (1948).

³ Acta chem. scand. **8**, 1813 (1954).

⁴ Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde **73**, 245–258 (1956). Techn. Univ. Berlin-Charlottenburg.

⁵ Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde **61**, (106) 12 (1953).

⁶ Analyt. Chemistry **28**, 874–878 (1956). Eastman Kodak Co., Rochester, N. Y.

HEIM und W. KOCH¹ entwickelten Verfahren wird von der Erfahrung ausgegangen, daß die Leber von Ratten, die durch eine entsprechende Diät fast frei von Vitamin A gemacht wurde, nach Beigabe von größeren Dosen an Vitamin A zum Futter dieses Vitamin proportional der verabreichten Dosis speichert. Bei der von den Verff. mitgeteilten Modifikation wird die Vitamin A-Wirksamkeit der zu untersuchenden Proben unter Anwendung statistischer Verfahren bestimmt. Die durch eine entsprechende Ernährungsweise vorbereiteten Tiere werden in 5 gleiche Gruppen eingeteilt: 2 Gruppen erhalten Öllösungen mit 2 verschiedenen, aber bekannten Mengen an Vitamin A, die sich wie 1 : 2 verhalten, 2 anderen Gruppen wird die zu untersuchende Probe in Öllösung ebenfalls in Dosen, die sich wie 1 : 2 verhalten, verabreicht, die 5. Gruppe ist die Kontrollgruppe. Die Zugabe der vitamin A-haltigen Öle erfolgt oral durch kalibrierte Tropfenzähler und zwar an drei aufeinander folgenden Tagen; 48 Std später werden die Tiere getötet. Die Leber wird gewogen und ihr Gehalt an Vitamin A mit Hilfe der CARR-PRICE-Reaktion unter Benützung der Extinktion bei 620 m μ ermittelt. Die (im Vergleich zum zugesetzten Standard) relative Aktivität wird berechnet aus dem Verhältnis der Neigungen der beiden Dosis-Entsprechungskurven, die sich mit Hilfe der statistisch behandelten Werte aufstellen lassen. Nach den Untersuchungen der Verff. ist nach 3 Tagen die maximale Speicherdosis erreicht. Die Speicherung zeigt lineare Abhängigkeit von der Dosis im Bereich zwischen 500—10000 Einheiten. Dabei werden im Durchschnitt 67% der verabreichten Menge in der Leber gespeichert. Die Übereinstimmung der so erhaltenen Werte mit den nach dem Wachstumstest gewonnenen ist gut, der Leberspeicherungstest ist jedoch schneller durchführbar und wird daher als Standardmethode für die U.S. Pharmacopœia vorgeschlagen.

H. LAGONI und A. WORTMANN² entwickeln eine einfache quantitative Methode zur Bestimmung von Vitamin A und β -Carotin in Fetten und Ölen aus einer qualitativen Nachweismethode³. Die Probe wird in Petrolätherlösung chromatographiert und vorher mit Erdnußöl so weit verdünnt, daß die zu bestimmende Substanz gerade eben noch erkennbar ist. An Hand reiner Vitamin A- und β -Carotinlösungen muß vorher die Menge ermittelt werden, die auf diese Weise noch sichtbar gemacht werden kann. Die Berechnung erfolgt dann nach $x = m \cdot v/g$, wobei x die Menge des zu bestimmenden Stoffs je Gramm Probe, m die Menge des zu bestimmenden Stoffs, der noch chromatographisch erkannt werden kann, v der Verdünnungsfaktor und g das Gewicht der chromatographierten Menge darstellen. — Zur Bestimmung von β -Carotin werden auf einer Glasplatte (15 $\times$ 15 cm) 5—7 g Al₂O₃ (stand. nach BROCKMANN) gleichmäßig verteilt. Von den vorbereiteten Verdünnungen wird 1 Tropfen auf die Platte gebracht und unter Verwendung von Petroläther chromatographiert. Mit Hilfe einer Verdünnungsreihe ermittelt man dann diejenige Verdünnungsstufe, bei der das β -Carotin als charakteristischer orangefarbener Ring gerade noch zu erkennen ist. Bei der Bestimmung von Vitamin A geht man in analoger Weise vor. Die Auswertung erfolgt jedoch unter der UV-Lampe. Die das Vitamin A führende Zone leuchtet gelb auf. Wenn der Grenzwert annähernd erreicht ist, wird mittels der schärferen CARR-PRICE-Reaktion ausgewertet. Verglichen wird mit öligen Lösungen von bekanntem Gehalt an β -Carotin bzw. Vitamin A, von denen unter analogen Versuchsbedingungen die geringste chromatographisch noch erfaßbare Menge bestimmt wird. Annatto (Bixin) oder andere Farbstoffe stören nicht.

¹ Biochemic. J. **38**, 256 (1944).

² Milchwissenschaft **11**, 206—208 (1956). Bds.-Forsch.-Anst. Milchwirtsch., Kiel.

³ LAGONI, H., und A. WORTMANN: Milchwiss. **10**, 360 (1955); vgl. diese Z. **152**, 221 (1956).

Die quantitative Analyse des Vitamin B-Komplexes in Vitamingemischen beschreiben C. STAINIER und CH. LAPIÈRE¹ am Beispiel eines Gemisches, bestehend aus den Vitaminen B₁, B₂, Pyridoxinchlorhydrat, Calciumpantothenat und Nicotinsäureamid. Die B₁-Bestimmung erfolgt nach der Methode von L. BESSOT² durch Fällung des Vitamins mit Silicowolframsäure. Die anderen Vitamine stören hierbei nicht. Lactoflavin, das einzige Vitamin mit Eigenfarbe, kann durch seine Absorption bei 445 m μ bestimmt werden. Pyridoxin wird durch seine Farbreaktion mit Dibromchinonchlorimid gemessen nach dem Verfahren von T. CANBÄCK und LINDHOLM³ unter Auswertung der Extinktion bei 610 m μ . Zur Bestimmung der Pantothensäure nach R. CROCKAERT⁴, die auf der Reaktion des Alanins (nach Aufspaltung des Vitamins) mit Naphthochinonsulfonat beruht, muß vorher die Pantothensäure aus dem Gemisch isoliert werden, da alle anderen Vitamine stören. Diese Abtrennung erfolgt mittels einer Säule aus Amberlite IR 100, das alle anderen Vitamine zurückhält. Nicotinsäureamid wird nach Behandlung mit Bromcyan durch spektrophotometrische Messung bei 374 m μ nach A. MUELLER und S. H. FOX⁵ ermittelt.

Über Erfahrungen mit der Thiochrommethode bei der Bestimmung von Vitamin B₁ in Getreideerzeugnissen berichtet A. MENGER⁶. Bei Mehlen kann wegen des Fehlens von Cocarboxylase eine Phosphatasebehandlung entfallen, bei Backwaren wird sie aber für notwendig gehalten. Das Trocknen der Backwaren vor der Untersuchung muß vorsichtig erfolgen (bei Temperaturen um 40°C), bei Mehlen ist eine Kaltextraktion mit 1% iger Salz- oder Schwefelsäure ausreichend. Die phosphatatische Behandlung wird durch Einwirkung von Diastasepräparaten bei pH 4,5 vorgenommen. Anwendung von Pepsin oder Papain ist nicht notwendig. Bei der Oxydation ist zu beachten, daß ein Überschuß an Oxydationsmittel weniger ungünstig ist als ein Mangel. Sie ist zur besseren Reproduzierbarkeit immer unter den gleichen Bedingungen durchzuführen. Im einzelnen wird nach einem modifizierten Thiochromverfahren vorgegangen. Bei Anwesenheit störender fluoreszierender Stoffe werden diese aus den Extrakten durch Adsorption an Zeolith nach einem Verfahren des *Analytical Methods Committee*⁷ abgetrennt. Die Messung der Thiochromlösung erfolgt im lichtelektrischen Fluorimeter. Der Blindversuch wird durch Zulauf von einer Thiochromstandardlösung auf die Fluoreszenzstärke des Hauptversuchs gebracht, dem an Stelle der Titrationslösung reines Butanol zugesetzt wird. Bei Fehlen eines Fluorimeters führt auch die Titration in Reagensgläsern unter einer Analysenquarzlampe zum Ziele, wobei dann der Endpunkt visuell abgeschätzt werden muß.

Bei der Bestimmung des Thiamingehaltes verschiedener Hefen arbeitet nach K. SCHARRER und R. PREISSNER⁸ die von H. MARX⁹ angegebene Methode im Gegensatz zu anderen untersuchten Verfahren zufriedenstellend. Hierbei wird eine bestimmte Hefemenge in 50–100 ml 1% iger Salzsäure aufgeschlämmt und 5 min am Rückflußkühler gekocht. Nach schnellem Abkühlen füllt man auf, zentrifugiert,

¹ J. Pharmac. Belgique, N. S., **11**, 191–199 (1956).

² J. Pharmac. Chim. **1940**, 281.

³ Finl. Apotekarf. Tidskr. **34**, 275 (1945).

⁴ Bull. Soc. Chim. biol. **31**, 903 (1949); vgl. diese Z. **133**, 320 (1951).

⁵ J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **40**, 513 (1951); vgl. diese Z. **136**, 468 (1952).

⁶ Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. **52**, 141–145 (1956). Bds.-Forsch.-Anst. Getreide-Verarb., Detmold.

⁷ Analyst **76**, 127 (1951); vgl. diese Z. **136**, 157 (1952).

⁸ Z. Tierernähr. Futtermittelkunde **11**, 156–168 (1956). Justus-Liebig-Hochschule (Univ.), Gießen.

⁹ Pharmaz. Ztg., **86**, 35 (1950).

stumpft auf pH 4,5 ab und arbeitet wie unten beschrieben weiter. Unterläßt man das Abstumpfen, so werden leicht zu niedrige Ergebnisse erhalten. Zur Erfassung des als Cocarboxylase gebundenen Vitamins B_1 wird bei pH 4,5 15 Std lang Diastase bei 38–40°C in einer Menge einwirken gelassen, die halb so groß ist wie die Hefeinwaage. Pepsinbehandlung bringt keine weitere Steigerung. Die einzelnen Extraktionsverfahren sind nicht für alle Hefearten gleich gut geeignet. Bei getrockneten Bierhefen erhält man sowohl bei Kochen mit heißem Wasser, bei Kochen mit 1%iger Salzsäure als auch bei 15stündiger Extraktion mit 0,01n Salzsäure die gleichen Ergebnisse. Bei frischer Bierhefe werden die besten Werte nur mit dem letztgenannten Extraktionsverfahren gewonnen. Bei frischer Bäckerhefe führt die Heißwasserextraktion schon zu exakten Ergebnissen, während bei Futterhefeflocken nur die Kochung mit 1%iger Salzsäure brauchbar ist. — *Arbeitsweise.* Die nach den verschiedenen Methoden gewonnenen, auf pH 4,5 eingestellten Extrakte werden mit 0,1–0,5 ml Bleiacetatlösung und der vierfachen Menge (bezogen auf Extraktvolumen) an 80%igem Methanol zur Ausfällung störender Stoffe versetzt. Man zentrifugiert nach 10 min und führt die überstehende Flüssigkeit in einen 250 ml-Rundkolben über, wäscht den Rückstand mit 10–15 ml Methanol und engt dann auf dem Wasserbad die vereinigten Lösungen auf 5–6 ml ein. Zur Oxydation führt man diese Menge in einen 50 ml-Schütteltrichter über und füllt mit Waschwasser auf 10 ml auf. Nach Zugabe von 9 ml frischbereitetem Oxydationsgemisch (2 Teile 1%ige Kaliumcyanoferrat(III)-Lösung + 7 Teile 10n Natronlauge) und 15 ml Isobutanol schüttelt man $\frac{1}{2}$ min lang gut durch und läßt die Trichter mit einem schwarzen Tuch bedeckt stehen, bis sich die Schichten getrennt haben, was innerhalb 10–15 min geschehen soll (andernfalls wird zentrifugiert). Die wäßrige Schicht wird abgetrennt, die verbleibende Isobutanolschicht mit 5 ml 1n Salzsäure ausgeschüttelt. Die saure Lösung wird in einen 25 ml-Standzylinder abgelassen; es wird mit 1 ml Salzsäure nachgespült. Man schüttelt noch zweimal mit je 3 ml 1n Salzsäure aus. Die gesammelten salzsauren Lösungen gibt man in die inzwischen gereinigten Schütteltrichter zurück. In die Standzylinder läßt man aus Büretten 8 ml 2n Natronlauge und 10 ml Isobutanol einlaufen, gibt die Mischung in den Schütteltrichter und schüttelt $\frac{1}{2}$ min kräftig durch. Das jetzt in der Isobutanolschicht befindliche Thiochrom wird noch einmal durch Ausschütteln, diesmal aber mit 0,2n Salzsäure, wie bereits angegeben, gereinigt und darauf nach Zugabe von 3 ml 2n Natronlauge durch Ausschütteln in 10 ml Isobutanol erneut aufgenommen. Die Isobutanolphase wird nach Zugabe von einer Spatelspitze wasserfreien Natriumsulfats durch Zentrifugieren abgetrennt. Die Konzentration an Vitamin B_1 wird fluorimetrisch im Vergleich zu einer Eichkurve gemessen¹. L. ACKER

Vitamin B₆-Derivate werden auf folgende Weise nach P. FASELLA und C. BAGLIONI² chromatographisch getrennt und bestimmt: Der auf die Startlinie aufgetragene Fleck (unbehandeltes Munkelt-Papier wurde von den Verff. verwendet) wird mit einem Gemisch von 80 ml n-Propanol und 20 ml 10%iger Ameisensäure aufsteigend im Verlauf von etwa 18 Std entwickelt. Die Identifizierung der Flecken ist durch ihre Fluoreszenz im filtrierten UV möglich. Es ergeben sich nachstehende R_f -Werte und Fluoreszenzen nach Bedämpfen mit Ammoniak: *Pyridoxaminphosphat* 0,06, violett; *Pyridoxalphosphat* 0,17, himmelblau; *Pyridoxamin* 0,3, violett; *Pyridoxal* 0,66, gelb, und *Pyridoxin* 0,7, violetthimmelblau. Pyridoxal und Pyridoxin werden also unvollkommen getrennt. — Zur quantitativen Bestimmung trägt man mit einer Mikrospritze (Agla) 6 cm vom unteren Rand

¹ SCHARRER, K., und R. PREISSNER: Landwirtsch. Forsch. 7, 36 (1954); vgl. diese Z. 149, 385 (1956).

² Acta vitaminol. (Mailand) 10, 27–29 (1956). Univ. Rom (Italien).

des Streifens 10 bis 50 μ l mit jeweils weniger als 100 μ g jeder Substanz auf, chromatographiert, lokalisiert die Flecke direkt im filtrierten UV, schneidet ohne zu trocknen die einzelnen Flecke aus und eluiert sie mit 5 ml 0,1 n Salzsäure, wobei man die Schnitzel zu einem Brei rührt und diesen durch Zentrifugieren abtrennt. Die Eluate werden im Beckman-Gerät spektrophotometriert. Die Mengen ermittelt man aus Eichkurven für jede Verbindung. Man mißt gegen Wasser Pyridoxin bei 290, Pyridoxal bei 288, Pyridoxaminphosphat und Pyridoxamin bei 293 und Pyridoxalphosphat bei 295 m μ . Bei Pyridoxalphosphat werden 80%, bei den anderen Derivaten 96—105% der vorhandenen Menge wiedergefunden. H. FREYTAG

S. R. MOHANTY, K. R. K. RAO und L. V. KANNAN¹ verwenden das *bimetallische Elektrodensystem Platin-Wolfram* für die Endpunktsanzeige der von der Britischen Pharmakopöe² empfohlenen *jodometrischen Bestimmung von Ascorbinsäure*. Die hierbei erhaltenen Fehler sind wesentlich kleiner als die der gewöhnlichen volumetrischen Analyse. — *Apparatur*. In den Becher mit Probelösung tauchen eine W- und eine Pt-Elektrode, die über ein empfindliches Galvanometer und über einen regelbaren Widerstand (1,5 k Ω) mit einer Stromquelle konstanter Spannung (1,5 V) verbunden sind. Der Widerstand wird so eingestellt, daß bei abgeschalteter Meßzelle voller Galvanometerausgang erreicht wird. Die Temperatur hält man mit Hilfe eines Luftthermostaten auf $25,0 \pm 0,2^\circ \text{C}$. — *Ausführung*. Man löst 0,05—0,15 g Ascorbinsäure in Wasser, macht die Lösung 2 n an Schwefelsäure und titriert unter Umrühren mit gestellter Jodlösung. Der Endpunkt wird als scharfer Knick im Diagramm Galvanometerausgang/ml Jodlösung gefunden.

NELLY KONOPIK

Einen verbesserten Nachweis für Ascorbinsäure in Mehl hat K. J. HAYDEN³ ausgearbeitet. Er verwendet hierfür das Reagens von H. TAUBER⁴ [Eisen(III)-cyanoferrat(III)-lösung], das er zur Vermeidung von Störungen durch anwesendes (zur Anreicherung des Mehles dienendes) Eisen(II)-salz etwas modifiziert hat. — Das Reagens wird bereitet, indem man 1 g Eisen(II)-sulfat in 50 ml Wasser löst und 10 ml 85%ige Phosphorsäure zusetzt. Man erhitzt zum Sieden und oxydiert durch Zugabe von 1%iger KMnO_4 -Lösung, bis ein schwach violetter Farbton bestehen bleibt. Nach Abkühlen wird 20%ige Natronlauge bis zur alkalischen Trübung zugegeben. Durch vorsichtiges Zufügen von 10%iger Schwefelsäure klärt man wieder, füllt zu 100 ml auf und filtriert. Dann versetzt man mit 100 ml 0,5%iger Cyanoferrat(III)-lösung und mischt gut durch. Zur *Durchführung des Nachweises* streicht man eine Probe des Mehles auf einer geeigneten Unterlage glatt und befeuchtet die Oberfläche durch Eintauchen der gesamten Probe in Wasser. Die feuchte Oberfläche wird mit dem angegebenen Reagens bedeckt und 1—2 min einwirken gelassen. Die Anwesenheit von Ascorbinsäure zeigt sich durch blaue Flecken an.

Bei der papierchromatographischen Erfassung der Ascorbinsäure in Mehlen und mehlähnlichen Erzeugnissen (denen Ascorbinsäure zur Verbesserung der backtechnischen Eigenschaften zugesetzt worden ist) gehen E. BECKER und H. HOPPE⁵ folgendermaßen vor: 500 g Mehl werden mit 600—700 ml reinem Methylalkohol unter Zusatz von 50 mg Oxalsäure 1 Std lang geschüttelt; der Extrakt wird auf 30—50 ml eingengt. Das abgeschiedene Fett wird abgetrennt, der Extrakt

¹ Anal. chim. Acta (Amsterdam) **14**, 587—589 (1956). Hindu Univ., Banaras.

² British Pharmacopoeia, The Pharmaceutical Press, London, 1953, p. 55.

³ Analyst **81**, 376—377 (1956). Novadel Ltd. London, S. W. 18.

⁴ Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **17**, 111 (1935); vgl. diese Z. **108**, 69 (1937).

⁵ Z. Lebensmittel-Unters. u. Forsch., **104**, 21—23 (1956). Deutsche Akademie Ges. m. b. H., Hannover.

wird weiter eingengt und dann nach dem Verfahren von W. HEIMANN, R. STROHECKER und F. MATT¹ der Papierchromatographie unterworfen nur mit der Abänderung, daß für das Fließmittel an Stelle von Essigsäure Oxalsäure verwendet wird und das Mischungsverhältnis der einzelnen Komponenten 50 ml Butanol, 10 ml Wasser und 2 g Oxalsäure beträgt. Als Vergleichslösung wird eine 0,25%ige Ascorbinsäurelösung benützt, die durch Zusatz geringer Mengen an Oxalsäure stabilisiert werden ist. Es gelingt, noch 2 mg Ascorbinsäure in 100 g Mehl nachzuweisen.

Für die quantitative Bestimmung von Vitamin D₂ und D₃ in reinen Lösungen benützen D. H. LAUGHLAND und W. E. J. PHILLIPS² die Farbreaktion mit Furfurol (0,0046%ig in alkoholischer Lösung) und konz. Schwefelsäure (2 ml Probe + 1 ml Furfurolreagens + 7 ml Schwefelsäure). Man hält die Temperatur durch Kühlen in Trockeneis während des Zutropfens der Säure auf 13° ± 5°C. Der Einfluß der Temperatur auf die Absorption ist im Bereich zwischen 10 und 20°C gering. Die Absorptionskurven der Farbkomplexe von Vitamin D₂ und D₃ unterscheiden sich sehr deutlich: D₂ kann in der Mischung mit Hilfe der Absorption bei 565 m μ bestimmt werden wegen der an dieser Stelle zu vernachlässigenden Absorption des Vitamin D₃-Komplexes. Das Verhältnis der Extinktionen bei 490 und 565 m μ dient als Grundlage für die Berechnung des Vitamin D₃-Anteils. Von den verschiedenen getesteten Verbindungen (die mit den Vitaminen D₂ und D₃ strukturell verwandt sind) stören lediglich Ergosterin und 7-Dehydrocholesterin, die bei beiden Wellenlängen merklich absorbieren.

W. FELDHEIM³ hat die Methoden von A. EMMERIE und CH. ENGEL⁴ sowie von M. FURTER und R. E. MEYER⁵ auf ihre Brauchbarkeit zur *chemischen Bestimmung von Tocopherol in Naturstoffen*, z. B. in Weizenkeimöl überprüft. Er hält bei beiden Verfahren eine vorherige Verseifung mit 2 n methanolischer Kalilauge für notwendig und sorgt dabei durch Zugabe von Äther dafür, daß die Siedetemperatur 65°C nicht übersteigt, wodurch Verluste vermieden werden. Nach Ausziehen mit Äther wird das die Tocopherole enthaltende Unverseifbare in benzolische Lösung übergeführt. Die Tocopherole werden dann an einer Säule aus Floridin XXF-Erde (aktiviert nach KJÖLHEDE⁶) von störenden Stoffen befreit. Die so gereinigten Tocopherole werden nun nach EMMERIE und ENGEL in alkoholischer Lösung mit 0,2%iger Eisen(III)-chloridlösung oxydiert. Nach Zugabe von α,α' -Dipyridyl (0,5%) wird die Farbintensität der entstandenen Eisen(II)-Komplexverbindung im PULFRICH-Photometer mit Filter S 50 gemessen. — Bei der Methode nach FURTER und MEYER werden die gereinigten Tocopherole in 5 ml abs. Alkohol gelöst und nach Zugabe von 1 ml 65%iger Salpetersäure im siedenden Wasserbad 3 min erhitzt. Die entstandene Rotfärbung wird mit Filter S 47 gemessen. Der Aufwand an Zeit und Material ist bei beiden Verfahren nicht wesentlich verschieden, auch die Reproduzierbarkeit ist gut, nach beiden Verfahren wurden übereinstimmende Werte gefunden. Jedoch wird der Methode von EMMERIE und ENGEL wegen ihrer größeren Empfindlichkeit der Vorzug gegeben.

L. ACKER

¹ Z. Lebensmittel-Unters. u. Forsch. **97**, 263 (1953); vgl. diese Z. **143**, 381 (1954).

² Analyt. Chemistry **28**, 817—819 (1956). Dptm. Agricult., Ottawa, Ont. (Canada).

³ Vitamine u. Hormone **7**, 212—218 (1956). Anst. f. Vitaminforsch. u. Vitaminprüf. Potsdam-Rehbrücke.

⁴ Recueil Trav. chim. Pays-Bas **57**, 1351 (1938); **58**, 283 (1939); vgl. diese Z. **123**, 56 (1942).

⁵ Helv. chim. Acta **22**, 240 (1939); vgl. diese Z. **123**, 56 (1942).

⁶ Z. Vitaminforsch. **12**, 138 (1942).

4. Analyse von biologischem Material

Flammenphotometrische Calciumbestimmung in Blutserum. F. L. HUMOLLER, J. R. WALSH und M. F. WHARTON¹ berichten über eine flammenphotometrische Calciumbestimmung in Blutserum, bei der zuvor die Eiweißstoffe durch Zugabe von Trichloressigsäure ausgefällt werden. — *Ausführung.* 0,5 ml Blutserum und 4,5 ml Trichloressigsäure werden zusammengegeben und 10 min zentrifugiert. Danach werden 2 ml mit einer Lösung aus 500 ml 99%igem Isopropylalkohol, 300 ml dest. Wasser und 0,2 ml Sterox SE (Monsanto Chemical Comp., St. Louis, Mo.) auf 10 ml aufgefüllt. Die Proben werden bis unmittelbar vor der Analyse in geschlossenen Gefäßen aufbewahrt, um eine Verdunstung zu vermeiden. Die Verf. arbeiten mit einem Beckman DU-Spektralphotometer mit Flammzusatz und Multiplier als Empfänger. Die Intensität der Calciumlinie 422,7 m μ wird mit einer Spaltbreite von 0,036 mm gemessen. Als Heizgas dient ein Acetylen-Sauerstoffgemisch (Sauerstoffdruck: $\sim$ 0,63 atü, Acetylendruck: $\sim$ 0,49 atü). Die Eichkurve wird mit synthetischen Lösungen aufgestellt, die neben den Calciumgehalten noch Natrium und Kalium in entsprechenden Mengen enthalten. F. ROSENDAHL

Zur Bestimmung von Blei in menschlichen Geweben und Ausscheidungen teilt S. L. TOMPSETT² Verbesserungen seiner früher³ veröffentlichten Methode mit. Durch große Substanzmengen soll auch bei geringem Bleigehalt eine gut meßbare Bleimenge gewährleistet, ein verhältnismäßig niedriger Blind- und ein zuverlässiger Durchschnittswert erzielt werden. Die organische Substanz wird in Quarzschalen verbrannt, wobei aschearmes Material, z. B. Blut oder Weichteile, vorher mit Natriumphosphat versetzt wird, um durch Bildung von schwerflüchtigem Bleiphosphat Pb-Verluste zu verhindern. Störendes Eisen wird dadurch ausgeschaltet, daß das Blei aus citrathaltiger Lösung bei p_H 7,5–8,0 mit Natriumdiäthylthiocarbaminat (I) in Äther extrahiert wird. Sind aber mehr Calcium und Phosphat (z. B. aus *Knochen oder Faeces*) zugegen, als durch Citrat in Lösung gehalten werden kann, so wird vorher aus 0,5 n salzsaurer Lösung mit I extrahiert, wobei die braune Eisenfarbe als Indicator für die Vollständigkeit der Extraktion dient. Der Extrakt wird eingedampft, die organische Substanz mit Wasserstoffperoxyd zerstört, und mit dem Rückstand wird die Extraktion bei p_H 7,5–8,0 durchgeführt. Im Eindampf- und Oxydationsrückstand dieses Extraktes wird das nun von störenden Metallen (außer Wismut) befreite und gleichzeitig angereicherte Blei colorimetrisch mit Dithizon bestimmt. Durch Messung der Absorption der roten Dithizon-Blei-Verbindung bei 525 m μ und des daraus durch Ansäuern zurückgewonnenen, grünen freien Dithizons bei 620 m μ überzeugt man sich davon, ob (wie gewöhnlich) nur Blei oder auch noch Wismut anwesend ist. Falls Wismut zugegen ist, macht man einen aliquoten Teil der Bleilösung 10%ig schwefelsauer, versetzt mit 10% Thioharnstofflösung und colorimetriert die mit dem Wismut gebildete Gelbfärbung. — *Ausführung.* Von *Urin* dampft man 250 ml ein und verbrennt den Rückstand über freier Flamme, wobei man gegen Ende zur Oxydation von Kohleresten etwas Salpetersäure hinzufügt. Den Rückstand löst man unter Filtrieren zu 100 ml in verdünnter Salzsäure (1:20). Weiches Gewebe (*Leber, Hirn, Nieren*) schneidet man klein, verreibt je 100 g mit 100 ml Wasser, fügt 100 ml 10%ige, mit Dithizon in Tetrachlorkohlenstoff bleifrei gemachte Dinatriumhydrogenphosphatlösung (II) hinzu (bei *Blut* vermischt man 20 ml mit 100 ml II)

¹ J. Lab. clin. Med. 48, 127–133 (1956). Veterans Administration Hospital, Omaha, Neb. (USA).

² Analyst 81, 330–339 (1956). North. Gen. Hospital, Edinburgh (Schottland).

³ TOMPSETT, S. L., u. A. B. ANDERSON: Biochemic. J. 29, 1851 (1935).

und verfährt weiter wie bei Urin. Zu den Aschenlösungen fügt man 50 ml 20% ige, durch Ausschütteln mit 1 in Äther entbleite Natriumcitratlösung, bringt mit Ammoniak auf pH 7,5—8,0, versetzt noch mit 5 ml 10% iger Kaliumcyanidlösung und extrahiert die Mischung dreimal mit je 50 ml Äther, wobei man das erste Mal 5 ml frisch bereitete 2% ige I-Lösung hinzufügt. Die mit 10 ml Wasser gewaschenen vereinigten Ätherextrakte dampft man ein und zerstört den organischen Rückstand mit 1 ml konz. Schwefelsäure (bei Blut nur 0,4 ml) und 1 ml 30% igem Wasserstoffperoxyd. Von Knochen verbrennt man 20 g, löst die Asche in 1 n Salzsäure, verdünnt mit Wasser auf das Doppelte, um zunächst aus 0,5 n saurer Lösung mit 1 in Äther zu extrahieren. Den Oxydationsrückstand verarbeitet man weiter wie die Asche von Urin usw. Von Faeces verascht man eine 10 g Trockensubstanz entsprechende Probe und verfährt weiter wie bei Knochen. Die tägliche Nahrung homogenisiert man mit 1—3 l Wasser und verarbeitet einen Teil davon wie Urin. — *Colorimetrische Bleibestimmung.* Man verdünnt die schwefelsauren Rückstände von der Zerstörung des I mit Wasser, gibt 1 ml Eisessig, 5 ml konz. Ammoniak und Wasser bis zum Gesamtvolumen von 25 ml hinzu (bei Blut versetzt man nur mit 2 ml Ammoniak und verdünnt auf 10 ml) und setzt weiter 6 Tropfen 5% ige schwefelige Säure, 5 ml 1% ige Kaliumcyanidlösung und 10 ml Tetrachlorkohlenstoff dazu. Hierzu läßt man unter Schütteln ammoniakalische Dithizonlösung eintropfen, bis die wäßrige Phase durch bräunlichen Farbton einen Überschuß davon anzeigt. (Bereitung der Dithizonlösung: 5 ml 0,1% ige Dithizonlösung in Tetrachlorkohlenstoff schüttelt man mit 10 ml 1 + 4 verdünntem Ammoniak durch und zentrifugiert.) Die Absorption der organischen Schicht mißt man bei 525 und 620 m μ , schüttelt mit 0,5 ml 0,1 n Schwefelsäure durch und mißt wieder bei beiden Wellenlängen. Zur Auswertung mißt man Standardbleilösungen mit 5, 10 und 15 μ g Pb in je 10 ml einer Lösung, welche in 25 ml 1 ml konz. Schwefelsäure, 1 ml Eisessig und 5 ml Ammoniak (D. 0,88) enthält. Die CCl₄-Extrakte klärt man vor den Absorptionsmessungen durch Zentrifugieren.

F. NEUMANN

Bei der Eisenbestimmung im Serum haben G. R. KINGSLEY und G. GETCHELL¹ nach dem Verfahren von R. E. PETERSON² zu niedrige Resultate erhalten. Sie ändern deshalb dieses Verfahren ab, indem sie die Behandlung mit Trichloressigsäure-Thioglykolsäure, durch eine Hydrolyse mit Salzsäure ersetzen und Hydrazinsulfat als Reduktionsmittel für Eisen(III) verwenden. Mit der neu ausgearbeiteten Methode wird zugesetztes Eisen mit guter Ausbeute (93—103%) wiedergefunden. Die Resultate stimmen mit den bei trockener Veraschung gefundenen Werten überein. — *Ausführung.* Man erhitzt 1 ml frisches, mit 3 ml H₂O verdünntes Serum 30 min im siedenden Wasserbad mit 2 ml n Salzsäure und versetzt das abgekühlte Hydrolysat mit 2 ml gesättigter Natriumacetatlösung, 6 ml 0,0025 m 4,7-Diphenyl-1,10-phenanthrolinlösung in Isoamylalkohol und 0,5 ml gesättigter, wäßriger Hydrazinsulfatlösung, schüttelt 15 min und zentrifugiert. Darauf wird mit 5 ml der Isoamylalkoholschicht, die in der Küvette durch Mischen mit 0,5 ml absol. Alkohol geklärt werden, die Extinktion des Eisenkomplexes bei 530 m μ bestimmt. In gleicher Weise wird ein Blindversuch mit 4 ml H₂O durchgeführt. Die Eichkurve (Gerade) wird mit Eisennitratlösung (1 ml = 1 μ g Fe) unter den gleichen Bedingungen gewonnen. Mit normalem Serum wurden folgende Ergebnisse erhalten: Männer 125—238 μ g, durchschnittlich 182 μ g Fe 100 ml Serum, Frauen 120—200 μ g, durchschnittlich 160 μ g Fe/100 ml Serum.

H. CARLS

¹ Clin. Chemistry 2, 175—183 (1956). Univ. School of Med. und Veterans Administ. Center, Los Angeles, Calif. (USA).

² Analyt. Chemistry 25, 1337 (1953); vgl. diese Z. 144, 459 (1955).

Bei der spektrophotometrischen Alkoholbestimmung im Blut verwenden D. MONNIE¹ und M. FASEL¹ Chromsäure-Salpetersäure zur Oxydation des Blutdestillates und bestimmen den Dichromatüberschuß im UV-Licht bei 366 m μ (z. B. im Photometer „Eppendorf“ mit Quecksilberlampe und Wood-Filter). Chrom(III) zeigt bei 366 m μ keine merkbare Absorption. — *Ausführung.* Man destilliert 8–10 g der Blutprobe ungefähr 30 min mit dem 8fachen Volumen gesätt. Pikrinsäurelösung und füllt das Destillat auf 25 oder 50 ml auf. Nach einem Vorversuch, bei dem man die zur vollständigen Oxydation des Alkohols erforderliche Menge Dichromatreagens (8,8 g K₂Cr₂O₇ in 1 Liter konz. Salpetersäure kalt gelöst) feststellt, werden 3 Bestimmungen angesetzt: 1. 1 ml Reagens + 2 ml konz. Salpetersäure (1,4) + 5 ml destill. Wasser als Leerversuch. 2. 1 ml Reagens + 2 ml Salpetersäure + 5 ml 1%ige Alkohollösung (in dest. Wasser) als Vergleich und 3. entsprechend dem Vorversuch 2 — 0 ml Salpetersäure + 1–3 ml Reagens + 5 ml Destillat. — Das Gesamtvolumen jeder Bestimmung beträgt 8 ml. Zur vollständigen Oxydation beläßt man 1 Std bei Raumtemperatur oder 15 min bei Wasserbadtemperatur, verdünnt jede Lösung mit Wasser auf das 20fache Volumen und mißt jeden Ansatz in 1 cm-Küvette. Zur spektrophotometrischen Bestimmung werden 20fache Verdünnungen der 3 Oxydationsansätze in 1 cm-Küvetten gegeben. Die Alkoholkonzentration x im Blut in g/kg wird nach der Formel $x^{0/100} = (n \cdot Do - Dx) / (Do - D_1)$ berechnet, in welcher D die optischen Dichten (Extinktionen) bei 0, 1 und $x^{0/100}$ Alkohol bedeutet, n ist die Anzahl Milliliter Reagens, die der Probe zugegeben wurde. Bei über 0,7% Alkohol beträgt die Fehlergrenze der spektrophotometrischen Messung $\pm 1,5\%$, bei 1% Alkohol $\pm 1\%$. Der Gesamtfehler der Methode soll im allgemeinen $\pm 3\%$ nicht überschreiten.

H. CARLS

Zur Bestimmung von Procain in Körperflüssigkeiten und Geweben haben K. SOEHRING, H.-H. FREY und C. H. SCHULZ² das von K. SOEHRING und M. PAPE³ angegebene Verfahren, das auf der von J. KIMMIG⁴ beschriebenen Thymol-Kupplungsreaktion zum Nachweis von Sulfonamiden basiert, umgearbeitet, um die Empfindlichkeit zu verbessern. Durch Verkleinerung des Reaktionsvolumens, Verwendung von Mikroküvetten von 5 cm Schichtdicke und Beseitigung von überschüssigem Nitrit durch Zugabe von Aminosulfonsäure wird erreicht, daß man 1 μ g/ml Procain mit einem unter 10% liegenden Fehler bestimmen kann. — *Ausführung.* Man versetzt 1 ml der zu untersuchenden Flüssigkeit mit 0,4 ml n Salzsäure, fügt nach 2 min 0,2 ml 0,5%ige, frisch bereitete Natriumnitritlösung, nach weiteren 3 min 0,1 ml 2%ige Aminosulfonsäurelösung und nach gutem Durchschütteln 0,2 ml 0,5%ige alkoholische Thymollösung sowie 0,2 ml 40%ige Natronlauge zu. Man mißt nach 30–60 min im Stufenphotometer mit Filter S 50 gegen eine Blindlösung der Reagentien. — *Bestimmung im Serum.* Man zieht in eine 2 ml-Spritze 0,4 ml 3,8%ige Natriumcitratlösung und 1,6 ml Blut auf, entleert sofort in 2 ml 20%ige Trichloressigsäure, filtriert nach kräftigem Schütteln und verwendet 1 ml des Filtrates für die obige Bestimmung. — *Bestimmung im Gewebe.* Man verreibt 1,5 bis 2,0 g des zu untersuchenden Gewebes mit Seesand zu einem homogenen Brei, füllt mit Wasser auf 35 ml auf, schüttelt 2 min, enteiweißt mit 10 ml 20%iger Trichloressigsäure und filtriert. Zur Erfassung von acetyliertem oder anders gebundenem Procain hydrolysiert man 20 ml des Filtrates mit 8 ml n Salzsäure durch 30 min langes Erhitzen unter Rückfluß auf dem kochenden Wasserbade und filtriert wieder. Die Bestimmung geschieht in 1,4 ml des klaren Filtrates ohne weiteren Salzsäurezusatz.

K. MACHNER

¹ Mitt. Gebiete Lebensmittel-Unters. Hyg. (Bern) **47**, 141–148 (1956). Univ. Genf.² Arzneimittel-Forsch. **6**, 352–353 (1956). Univ. Hamburg.³ Pharmazie **4**, 64 (1949).⁴ Arch. Dermatol. **176**, 722 (1938).

Zur Kreatinin-Bestimmung im Blut und Harn auf Grund der JAFFÉ-Reaktion empfehlen F. KAYSER und A. MOLITOR¹ nach kritischer Erörterung der bisherigen Arbeitsweisen folgende Methoden. — *Die Bestimmung im Harn* erfolgt nach einer Modifikation des Verfahrens von O. FOLIN: Zu 20 ml 1%iger Pikrinsäurelösung und 1,5 ml 10%iger Natronlauge gibt man 1 ml Harn (bzw. 0,5 ml Harn + 0,5 ml H₂O), mischt durch Umrühren, läßt 1 Std ruhig stehen, füllt mit dest. Wasser auf 100 ml auf und bestimmt die Extinktion bei 520 m μ . In gleicher Weise behandelte Lösungen von reinem Kreatinin dienen zur Herstellung der Eichkurve. Das Verfahren ist für pathologische Harne geeignet und wird auch durch Lävulinsäure, Barbiturate usw. nicht beeinträchtigt. Phenole stören. — *Zur Bestimmung im Serum* dient im wesentlichen die Arbeitsweise von J. OWEN u. Mitarb.² jedoch unter Verwendung von Montmorillonit statt LLOYDS Reagens: Man enteiweißt durch Versetzen von 2 Vol Serum + 3 Vol H₂O mit 1 Vol 10%iger Natriumwolframatlösung und 2 Vol 0,67 n Schwefelsäure und zentrifugiert nach 30 min. [Montmorillonit (Roherde oder Handelspräparat, z. B. Bentonit Prolabo) wird zur Reinigung 30 min mit 0,1 n Salzsäure durchgeschüttelt; die über Nacht abgesetzte Suspension wird zentrifugiert, der Bodensatz mehrfach mit Wasser gewaschen, bei 105° C getrocknet und gepulvert.] Zu 5 ml des enteiweißten Serums werden 0,1 g vom so behandelten Montmorillonit gegeben. Das Adsorbens wird durch 10 min Rühren gut suspendiert und dann durch 10 min Zentrifugieren wieder abgetrennt. Nach sorgfältiger Entfernung der überstehenden Flüssigkeit wird der Niederschlag mit 7,5 ml Natriumpikratlösung (27,5 ml gesättigte Pikrinsäurelösung + 5,5 ml 2,5 n-Natronlauge) versetzt, auf 100 ml mit dest. Wasser aufgefüllt, gut durchgerührt und nach 10 min Ruhe 10 min zentrifugiert. Die dekantierte gefärbte Flüssigkeit wird 10 min im Wasserbad von 20° C belassen, dann wird die Extinktion bei 520 m μ bestimmt.

H. CARLS

Zur Mikrobestimmung von Plasma-Fibrinogen gibt H. D. WYCOFF³ ein gravimetrisches und ein colorimetrisches Verfahren an. *Zur gravimetrischen Bestimmung* versetzt man 0,1 ml Plasma mit 2 ml einer Thrombinlösung (10 mg Topical-Thrombin [Parke-Davis & Co., Detroit] in 100 ml, 10% Alkohol enthaltender physiol. Kochsalzlösung mit ungefähr 2,5 Thrombineinheiten je Milliliter). Die Koagulation ist nach 2—3 min beendet. Das gebildete Fibrin wird innerhalb 1 Std an etwa 7 cm langen Pyrexglasnadeln mit 0,3—0,5 mm Durchmesser, mit einem etwa 7 cm langen Glasgriff, gesammelt, 1—2 min in dest. Wasser, 1—2 min in Äthylalkohol getaucht, 30 min bei 80° C getrocknet und gewogen. Das Gewicht der Nadeln bleibt hierbei konstant. Sie können mit heißer Schwefelsäure und dest. Wasser gereinigt werden. — *Zur colorimetrischen Bestimmung* wird das gewaschene Fibrin an den Nadeln zur feuchten Veraschung in Colorimeterküvetten mit 0,15 ml konz. H₂SO₄ 5 min im Sandbad auf heißer Platte erhitzt und noch einmal 5 min und einmal 5—10 min nach Zugabe von je 1 Tropfen Wasserstoffperoxyd erhitzt. Nach Abkühlen, Zugabe von 6,0 ml H₂O und von 4,0 ml NESSLER-Reagens wird die Extinktion bei 500 m μ bestimmt (Coleman-Spektrophotometer). Man findet: mg Fibrinogen = mg N · 6,25.

H. CARLS

Zur Bestimmung sehr kleiner Mengen Progesteron im menschlichen Plasma wählen K. HINSBERG, H. PELZER und A. SEUKEN⁴ ein chemisches Verfahren, das einfacher durchzuführen ist, als die bisher dafür beschriebenen Methoden. Das aus Citratblut gewonnene Plasma (3—15 ml) wird mit Äther erschöpfend extrahiert

¹ Ann. pharmac. franç. 14, 197—208 (1956).² Biochemic. J. 58, 426 (1954); vgl. diese Z. 150, 149 (1956).³ J. Lab. clin. Med. 47, 645—648 (1956). Augusta, Ga. (USA).⁴ Biochem. Z. 328, 117—125 (1956). Mediz. Akad. Düsseldorf.

und der eingedampfte Ätherextrakt nach Lösung in CCl_4 an einer Säule ($9,5 \times 65$ mm) aus 5 g besonders standardisiertem Aluminiumoxyd adsorbiert. Nachdem die Säule mit 160 ml völlig trockenem Benzol (1 ml/min) hinreichend gewaschen ist, erfolgt die Elution des Progesterons (I) mit 100 ml Benzol-Methylenchlorid (4:1). Das eingedampfte Eluat wird nach Lösung in Äthanol mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin (DNPH) umgesetzt¹. Nach Zerstörung des überschüssigen DNPH mit BENEDICT-Reagens können die gebildeten Hydrazone an einer Mikrosäule aus 500 mg ebenfalls besonders standardisiertem Aluminiumoxyd chromatographisch getrennt werden. Das Progesteron-bis-dinitrophenylhydrazon (I-bis-DNPH) wandert bei der Elution mit Benzol in einer schmalen Zone nach unten und ist bis $0,5 \mu\text{g}$ I noch gut sichtbar. Die I-bis-DNPH-Fraktion wird aufgefangen und nach dem Abdampfen des Benzols die Extinktion in Chloroform bei $380 \text{ m}\mu$ gemessen. Statt des Umsatzes mit DNPH kann das progesteronenthaltende Eluat der ersten Chromatographie auch papierchromatographisch weiter verarbeitet werden². Verff. diskutieren die Genauigkeit und die Vorteile ihrer Methode, wobei besonders die relativ einfachen Arbeitsgänge und die erforderlichen kleinen Plasmamengen hervorgehoben werden. — Bezüglich der methodischen Einzelheiten siehe das ausführliche Original. H. PELZER

Eine Tüpfelprobe mit Kupfersulfat auf Carboxyhämoglobin beschreibt G. A. STEFANSKI³. Auf eine weiße Unterlage (Papier, Glas, Porzellan) werden einzeln einige Tropfen des verdühten Blutes aufgetragen und auf jeden Tropfen Blut je 1 Tropfen einer 2%igen Kupfersulfatlösung aufgesetzt. Die Tropfenpaare werden einzeln mit einem Holzstäbchen (Streichholz) vermischt. Nach $\frac{1}{2}$ —1 min werden die Färbungen geprüft. Normales Blut bildet eine gräulich-braune oder schokoladenfarbige Paste von Schmierkonsistenz. Blut mit 100% Gehalt an Carboxyhämoglobin weist dieselbe Konsistenz, jedoch von himbeerroter Farbe auf, die langsam dunkler (brauner) wird. Die Farbunterschiede sind auch bei künstlichem Licht gut erkennbar, so daß sogar 5% Carboxyhämoglobin nachgewiesen werden können (Mischfarbe), jedoch empfiehlt sich bei geringem und mittleren Carboxyhämoglobingehalt (5—15—40%) eine Nachprüfung, die bei hohem ($> 50\%$) Gehalt sich der Deutlichkeit der Reaktion wegen erübrigt. Die einfache Probe ermöglicht einen raschen *Nachweis einer Kohlenoxydvergiftung*. A. V. WILPERT

Die Papierelektrophorese von konjugierten Steroiden führen K. ANDREČ und L. STRAUCH⁴ nach folgender Vorschrift aus: 2×30 cm lange Papierstreifen (Schl. & Sch. 2043 a) werden eingespannt, mit Sörensen-Pufferlösung ($\text{pH } 7,0$) besprüht und 1 Std in der feuchten Kammer äquilibriert. 0,02 ml Extraktlösung (z. B. 200 ml Harn entsprechend) werden als 0,5 cm breiter Querstreifen 8 cm vom Kathodenende des Papiers aufgetragen und 3 Std mit 10 V/cm elektrolysiert. Im UV-Licht sind 15 Zonen feststellbar, die einzeln mit Methanol eluiert, zur Trockne eingedampft und mit Salzsäure hydrolysiert werden. Die ätherischen Extrakte werden kristallisiert und analysiert. Durch Vergleich mit Modellsubstanzen (Elektrolyse in 0,1 n Natronlauge) werden Spuren Na-Dehydroisoandrosteronsulfat und eindeutig Na-Oestriolglucuronat nachgewiesen. Bei zweidimensionaler Technik an 36×36 cm großen Bogen wird völlige Trennung erreicht, wie aus der Fluoreszenz, photographisch und durch Vergleich mit Modellsubstanzen am lufttrockenen Bogen festgestellt wird. Das Oestriol- und das Pregnandiol-glucuronat überdecken sich dann nur teilweise. K. CRUSE

¹ REICH, H., K. F. CRANE u. S. J. SANFILIPPO: J. org. Chemistry **18**, 822 (1953).

² ZANDER, J., u. H. SIMMER: Klin. Wschr. **1954**, 35.

³ Laborat. Delo **1956**, H. 3, 13—14 [Russisch]. Medizin. Pavlov-Inst., Rjasan.

⁴ Bull. scient. Conseil Acad. R. P. F. Yougosl. **2**, 101—102 (1956). Chem. Institut d. Akademie Ljubljana (Jugoslawien).

Zur Identifizierung von Cholinestern in biologischem Material, insbesondere von Acetylcholin in Bienenfuttersäften verrührte D. HENSCHLER¹ 2 g eines Königinnenfuttersaftes mit 1 ml Wasser, fällte in der Kälte mit absolutem Alkohol (70% Endkonzentration), engte das Filtrat bei 25° C im Vakuum ein und trocknete über P₂O₅. Nach dem Lösen in 2 ml verd. Salzsäure (p_H 4) wurde mit 6 ml 10%iger Trichloressigsäure gefällt, das Filtrat bis p_H 5,5 ausgeäthert und im Vakuum auf 0,2 ml eingengt. Dieser goldgelbe Extrakt enthielt bei Testung am Mäusedünndarm etwa 1,4 mg Acetylcholin. Bei der aufsteigenden Papierchromatographie im System n-Butanol-Äthanol-Eisessig-Wasser (8:2:1:3)² und Anfärbung mit Dipikrylamin³ bzw. mit der Hydroxamsäuremethode⁴ wurde regelmäßig neben Acetylcholin (R_f = 0,47) und Cholin noch ein Fleck in Höhe von Butyrylcholin (R_f = 0,70) erhalten. Dieser blieb aus, wenn der Extrakt vor der Chromatographie über das Reineckat gereinigt wurde⁴. Auch zeigte sich bei der Analyse der Säurekomponente, daß beide Flecken (R_f = 0,47 u. 0,70) ausschließlich Essigsäure enthielten. Eine Papierelektrophorese des ungereinigten Extraktes ergab auch nur Cholin und Acetylcholin. Zur Analyse der Säurekomponente der erhaltenen Fraktionen wurden nach S. HESTRIN⁵ die Fe-Komplexe der Hydroxamsäuren hergestellt und auf Schl. & Sch.-Papier Nr. 2043b aufsteigend chromatographiert. Das Papier war vor dem Auftragen mit einer Lösung von 6,5 g FeCl₃ · 6H₂O und 12 ml HCl (D 1,186) in 500 ml Äther getränkt worden. Als Lösungsmittelsystem diente n-Butanol—n-Propanol—H₂O (20:7:3; n-HCl, im Gemisch 0,2 m FeCl₃). Hiermit konnten die Säuren C₁—C₆ ausgezeichnet getrennt werden. Eine Erklärung über das Zustandekommen der beiden Flecken am Chromatogramm des Extraktes konnte der Verf. nicht geben, glaubt jedoch, daß es sich beide Male um Acetylcholin handelt.

H. PELZER

Eine Bestimmungsmethode von Phosphokreatin und anderen phosphorylierten Stoffwechselzwischenprodukten mit dem Ionenaustauscher Dowex-1 gibt L. G. ABOOD⁶ an. Das Verfahren gestattet im wesentlichen eine gute Trennung der fraglichen Substanzen. — *Ausführung*. Aus Dowex-1 X 8 (100—200 mesh, feinere Korngröße bewirkt schnellere Hydrolyse), das unter konz. Ameisensäure aufbewahrt wird, werden Säulen von 6 · 0,7 cm hergestellt und mit dem 10fachen Volumen konz. Ameisensäure gewaschen, der 1 Mol Ammoniumformiat zugesetzt wird, falls noch andere Verbindungen als Phosphokreatin (PK) abgetrennt werden sollen. Anschließend wäscht man mit Wasser bis zur neutralen Reaktion des Eluates. Die Elution erfolgt bei 0° C mit 5 ml/10 min/Glas (Fraktionsschneider). Die Elutionsflüssigkeit besteht der Reihe nach aus 0,05 n, 0,1 n, 0,2 n, 0,5 n Ameisensäure, 0,15 n Ammoniumformiat, 2,0 n und 4,0 n Ameisensäure, der zuletzt 1 m Ammoniumformiatlösung zugesetzt wird. Wie ein Schaubild zeigt, erhält man auf 45 Gläser verteilt *Diphosphopyridinnucleotid*, *Adenylsäure*, *anorganisches Pyrophosphat*, *PK*, *Orthophosphat*, *Glucose-6-phosphat*, *Fructose-1,6-phosphat*, *ADP* und *ATP*. Alle Verbindungen bis auf die Hexosephosphate sind gut getrennt. Die quantitative Übereinstimmung mit chemischen Methoden ist recht gut.

E. MÜLLER

¹ Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **305**, 34—41 (1956). Univ. Würzburg.² AUGUSTINSSON, K.-B., and M. GRAHN: Acta chem. scand. (Kopenhagen) **7**, 906 (1953); vgl. diese Z. **143**, 393 (1954).³ MALYOTH, G., u. H. W. STEIN: Biochem. Z. **322**, 165 (1951); vgl. diese Z. **137**, 117 (1952/53).⁴ WHITTAKER, V. P., and S. WJESUNDERA: Biochemic. J. **51**, 348 (1952).⁵ J. biol. Chemistry **180**, 249 (1949).⁶ Science (Lancaster, Pa.) **123**, 545—546 (1956). Univ. of Illinois, Coll. of Medicine, Chicago (USA).